ORSAY
n° d'ordre 2379

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

Centre d'Orsay

THESE

présentée
pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR D'ETAT

Spécialité : SCIENCES PHYSIQUES

par

Madame NOGUERA née CHOPIN Claudine

Sujet : PROBLEMES DE STRUCTURE ELECTRONIQUE LIES A LA PHOTOEXCITATION D'UN ATOME EN SURFACE ET EN VOLUME DANS UN METAL

soutenue le 27 janvier 1981 devant la Commission d'examen

MM.	FRIEDEL	Président
	SPANJAARD	
	NOZIERES	
Mme	CAROLI	
M.	PETROFF	
Mme	PETIAU	
M.	WENDIN	

T H E S E

présentée

à

1'UNIVERSITE DE PARIS SUD

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Claudine NOGUERA

Sujet : Problèmes de structure électronique liés à la photoexcitation d'un atome en surface et en volume dans un métal

Soutenue le 27 janvier 1981 devant la Commission d'examen.

M.	J. Friedel	Président
Mme	C. Caroli	Rapporteur
MM.	D. Spanjaard	
	P. Nozières	
	Y. Petroff	
Mme	J. Petiau	
M.	G. Wendin	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Il m'est particulièrement agréable, au début de cette thèse, d'adresser mes remerciements à tous ceux et toutes celles qui, de près ou de loin, m'ont guidée, conseillée, encouragée ou tout simplement aidée de leur présence amicale. Parmi eux,

Mmes Kakou, Touchant, Thaissen, Dufour et M. Saint-Martin ont assumé la réalisation matérielle de ce texte.

Les équipes de L.U.R.E., de photoémission, d'E.X.A.F.S., de physique atomique et moléculaire m'ont fait bénéficier de leur expérience et de leurs connaissances au cours de nombreux séminaires et discussions.

Mme C. Caroli et M. le professeur P. Nozières, avant même d'accepter de faire partie de mon jury, ont bien voulu discuter avec moi certains points fondamentaux de mon travail.

Mme H. Launois a fourni l'occasion de cette étude grâce à son travail expérimental. Je lui dois en outre beaucoup de mes connaissances en E.X.A.F.S.

M. D. Spanjaard a affronté au jour le jour mes questions. Sa compétence et sa constante gentillesse m'ont permis d'éviter de nombreux écueils.

Enfin, et peut-être en premier lieu, toute ma reconnaissance va à M. le Professeur J. Friedel qui a eu l'idée de ce travail, a suggéré de nombreuses améliorations au cours de sa réalisation, et a su, de plus, m'encourager aux moments opportuns.

C. Noguera

INTRODUCTION

Lorsqu'une charge perturbatrice est introduite dans un métal (électrons rapides, impureté dont la configuration externe diffère de celle de la matrice...), les électrons de conduction ajustent leur répartition pour écranter cette charge. Cela donne lieu aux oscillations de charge connues sous le nom d'oscillations de Friedel (1952) qui, entre autres conséquences, permettent de comprendre les valeurs des distances d'équilibre dans les alliages (Blandin 1962, Déplanté 1963). En dehors des cas où les excitations individuelles du gaz d'électrons jouent un rôle dominant, il est également possible de mettre en évidence des excitations collectives, en observant les pertes caractéristiques subies par des électrons rapides (Raether 1980), ainsi qu'en étudiant le pouvoir de freinage des matérieux (Lindhard 1954, Pines 1952).

Les exemples cités ci-dessus sont représentatifs de processus permanents, dans la mesure où ils sont indépendants de la façon dont a été introduite la charge perturbatrice. Or, il n'en est pas toujours ainsi : dans les expériences d'absorption X ou de photoémission X, l'éjection d'un électron d'un atome est très rapide ; de ce fait, elle donne lieu à une réaction brutale du gaz d'électrons autour du trou, qui peut se traduire par une modification des formes des seuils d'absorption X (Anderson 1967, Mahan 1967, Nozières 1969) par une asymétrie du pic élastique de photoémission X (Doniach 1970) accompagnée de l'apparition de satellites de plasmons, et dans certains cas par des distorsions des formes de raies Auger (Natta 1970).

Un intérêt particulier s'est porté ces dernières années sur les variations des intensités des pics de plasmons obtenus en photoémission, en fonction de l'énergie du photon excitateur. Il a été prouvé expérimentalement que les pics de plasmons sont absents en photoémission ultraviolette, même lorsque l'énergie nécessaire à la création de cette excitation est disponible. Il faut donc supposer qu'il existe un processus qui empêche l'excitation de se produire lorsque le photoélectron est lent. Ce processus, appelé "effet d'interférences destructives entre les plasmons du trou et ceux du photoélectron" s'explique qualitativement par le fait qu'il est possible au gaz d'électrons d'écranter adiabatiquement le dipole trou-photoélectron si celui-ci ne se sépare pas trop vite ; ceci a été mis en évidence expérimentalement par de nombreux groupes (Williams 1977, Flodstrom 1977) et a été étudié théoriquement par Chang (1973) et plus récemment par

Chastenet (1980) dans toute la gamme des énergies cinétiques du photoélectron.

Cet effet, qui réduit le nombre des électrons inélastiques créés au voisinage du seuil de la transition, a également des répercussions sur le comportement des électrons élastiques, c'est à dire sur la phase et l'amplitude de leur fonction d'onde. Nous avons donc élaboré un modèle semi classique représentant la relaxation des électrons de conduction d'un métal (dans l'approximation du jellium), après la création simultanée d'une charge positive fixe et d'un photoélectron. Après avoir énoncé et discuté au chapitre I toutes les hypothèses qui sont à la base de notre modèle, nous décrivons au chapitre II les aspects spatiaux et temporels de ces phénomènes de relaxation en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron, ainsi que leur incidence sur le temps effectif de la transition. A l'aide de ces notions, il est ensuite possible d'ébaucher un schéma qualitatif de la dynamique de la relaxation atomique, bien que le modèle lui-même, par son caractère semi classique ne soit plus bien adapté. C'est l'objet du chapitre III.

Nous présentons au chapitre IV la technique d'E.X.A.F.S. (extended X ray absorption fine structure) : c'est un phénomène d'interférence qui se produit au-dessus des seuils d'absorption des atomes dans des solides ou des molécules, et qui, en tant que tel, est sensible, non seulement à l'amplitude, mais aussi à la phase de la fonction d'onde du photoélectron. Dans le cas d'un composé dans lequel les distances relatives entre atomes sont connues, il est possible d'extraire de l'expérience les déphasages de la fonction d'onde du photoélectron. Inversement, dans un composé inconnu, il est important de connaître ces déphasages pour déterminer les distances. Nous avons donc essayé d'appliquer notre modèle au calcul des déphasages d'E.X.A.F.S. afin de comparer nos résultats avec l'expérience (Launois 1978 Fontaine 1979) ; cela nous a également permis de discuter la précision sur les distances que l'on peut espérer obtenir dans un métal, en négligeant les processus d'écrantage par les électrons de conduction. Les résultats sont exposés dans le chapitre V. Enfin, au chapitre VI, nous présentons l'étude d'un problème théorique particulier qui se pose lorsque l'on souhaite déterminer des structures atomiques à la surface d'un solide par différentes techniques d'E.X.A.F.S. de surface.

PARTIE I : ECRANTAGE D'UN TROU PROFOND DANS UN METAL

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547318_0016

CHAPITRE I : Modèle d'écrantage extraatomique : les hypothèses

Nous avons élaboré (Noguera 1978) un modèle semi classique qui décrit la relaxation des électrons de conduction d'un métal autour des deux charges (trou et photoélectron) créées lors de l'absorption d'un photon X. Nous discutons dans ce chapitre toutes les hypothèses qu'il nous a fallu poser et leur domaine de validité. Les résultats seront décrits dans le chapitre suivant.

HYPOTHESE n° 1 : Durée du processus d'absorption du photon X.

Nous supposons qu'il est possible de décrire l'émission d'un photoélectron par un atome comme un processus à deux étapes : d'une part la création du trou et du photoélectron, consécutive à l'absorption du photon X, et d'autre part, la propagation hors de l'atome du photoélectron dans le champ du trou qu'il laisse derrière lui. Cette distinction est valable lorsque les échelles de temps respectives des deux processus sont très différentes. Pour prouver que la première étape se déroule en un temps considérablement plus court que la seconde, nous avons calculé l'ordre de grandeur de la probabilité de transition par unité de temps W dans un cas représentatif et nous avons postulé que le temps de transition entre l'état initial $|i\rangle$ et l'état final $|f\rangle$ est donné par l'inverse de cette probabilité. L'application de la règle d'or de Fermi conduit à l'expression suivante pour W :

$$W = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle i| \frac{e}{m} \vec{p}.\vec{A} |f\rangle \rho(E_f) \delta(E_f - E_i - h\nu) \qquad (I.1)$$

Lorsque l'état initial est un niveau assez profond d'un atome, on peut approximer sa fonction d'onde par une fonction d'onde hydrogénoïde $\sqrt{Z^3/\pi}\, e^{-Zr}$ (en unités atomiques). L'état final est décrit par une onde plane, dont la densité d'état est proportionnelle à $\sqrt{E_f}$. Si l'on ramène la probabilité de transition à un photon, on obtient

$$W = \frac{2\pi}{\hbar^2} \cdot \frac{2\pi\hbar^3 c^3}{h\nu} \cdot \frac{e^2}{m^2} \cdot |\langle \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}}\, e^{-Zr} | -i\hbar\vec{\nabla} | \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\sqrt{V}} \rangle|^2 \cdot \frac{V}{2\pi^2} (\frac{2m}{\hbar^2})^{3/2} \cdot \sqrt{E_f} \qquad (I.2)$$

La figure I-1 montre la variation de W en fonction de l'énergie cinétique ε_k du photoélectron, dans le cas de la création d'un trou sur la couche 1s d'un atome de titane (énergie de seuil de la transition E = 4965 eV) ; la bande de conduction est supposée commencer 1 Ry sous le niveau de Fermi. On trouve que, quelle que soit l'énergie cinétique du photoélectron inférieure à 10 keV, le temps de la transition 1/W est toujours plus petit que 10^{-20} s ; de plus, nous estimons que notre calcul

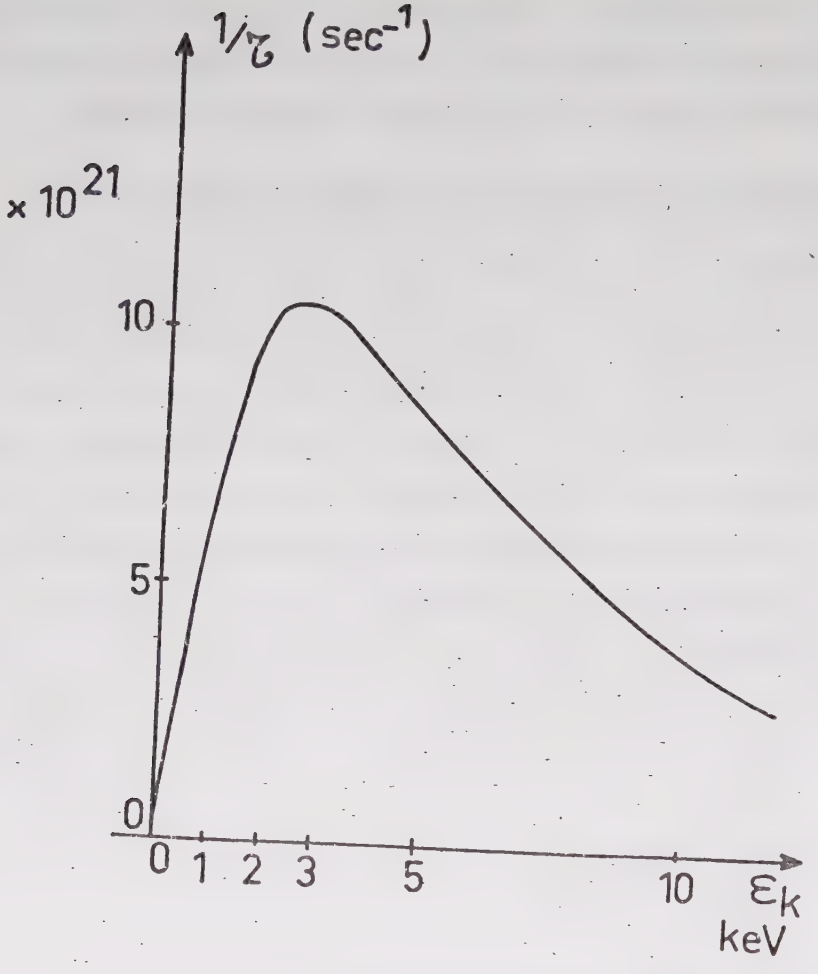


Figure I.1 : Probabilité de transition optique par unité de temps (en secondes^{-1}) en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron éjecté (en keV) pour l'excitation du niveau 1s d'un atome de Titane ; le zéro d'énergie cinétique est choisi à 13.6 eV sous le niveau de Fermi.

sousestime W dans la mesure où la densité d'état réelle au niveau de Fermi est supérieure à une densité d'électrons libres, et que donc la transition se produit en un temps encore plus court que ce que nous avons calculé.

D'autre part, les temps caractéristiques qui apparaissent dans l'étape de propagation du photoélectron hors de l'atome sont typiquement :

(i) le temps de transit de l'électron dans l'atome, environ égal au rayon de l'atome divisé par la vitesse de l'électron, soit $t > 10^{-17}$ s pour $\varepsilon_k < 1$ keV,

(ii) les temps de relaxation atomiques et (iii) extraatomiques qui sont de l'ordre de l'inverse des énergies de shake-up et de plasmons, c'est à dire 10^{-15} à 10^{-16} s. Tous ces temps sont très supérieurs à la valeur trouvée pour 1/W, ce qui justifie notre hypothèse. Nous pouvons dès lors admettre que le trou et le photoélectron sont créés de manière quasi instantanée.

HYPOTHESE n° 2 : Description du trou sur la couche interne de l'atome.

La fonction d'onde du trou sur la couche interne de l'atome est d'autant plus localisée que le trou est plus profond. Notre modèle représente donc celui-ci par une charge positive +e ponctuelle située au point r = 0. Ceci suppose :

(i) que l'on néglige les dimensions du noyau atomique ; ceci n'est pas limitatif car elles sont beaucoup plus petites que les longueurs d'écrantage caractéristiques.

(ii) que l'on néglige l'extension spatiale du trou ; les orbites hydrogénoïdes des niveaux 1s ont un rayon égal au rayon de Bohr a_o divisé par le numéro atomique Z ; donc dès que $Z > 5 - 10$ on trouve que l'approximation est justifiée ; toutefois les fonctions d'onde plus réalistes de Herman et Skillman (1963) ont des rayons supérieurs à a_o/Z. Nous en concluons que cette hypothèse est valable tant que l'on considère l'écrantage du trou par les électrons de conduction du métal, mais qu'il ne faudrait pas l'utiliser pour décrire la relaxation des électrons de coeur de l'atome.

(iii) que le trou est sans recul ; en effet, si il appartenait à une bande on ne pourrait plus supposer qu'il reste en r = 0. Qualitativement, en se basant sur le travail de Bose et al. (1980), on peut avancer que le recul du trou rend l'écrantage moins efficace. Toutefois nous n'avons pas à nous préoccuper de cette éventualité tant que nous considérons la création d'un trou sur un niveau de coeur.

(iv) que le temps de vie du trou est supérieur à tous les temps caractéristiques d'écrantage. Pour que ceci soit vérifié, nous estimons qu'il faut que le trou ait une largeur inférieure à 1 eV.

HYPOTHESE n° 3 : Description du photoélectron

La difficulté à décrire le photoélectron réside dans le fait que c'est une charge mobile ; même dans le cadre d'une théorie à un électron son comportement influence le mécanisme de la relaxation ; et, en retour la charge d'écrantage interagit avec le photoélectron. Compte tenu de la complexité du problème et du stade de nos connaissances dans ce domaine, il n'est pas envisageable actuellement d'essayer de le résoudre de manière self consistente. Il nous a semblé que nous aurions déjà une bonne image de la situation en représentant l'électron de manière semi classique par une charge ponctuelle -e se déplaçant à la vitesse $\vec{v}$. Pines et Bohm (1952) avaient utilisé cette même description pour calculer le libre parcours moyen d'un électron qui excite des plasmons. En faisant cela, on néglige le caractère quantique de la particule, l'extension spatiale de sa fonction d'onde (qui peut être importante au voisinage de l'atome photoexcité), et sa diffusion par le réseau.

La densité de charge associée au photoélectron s'écrit, compte tenu de ces hypothèses

$$- e \, . \, \delta(\vec{r} - \vec{v}t) \qquad (I.3)$$

La valeur de la vitesse du photoélectron se déduit de la loi de conservation de l'énergie au cours de la transition. Si l'on appelle ε_k l'énergie cinétique du photoélectron et E_L l'énergie de liaison du trou, ε_k est reliée à l'énergie $h\nu$ du photon X par

$$\varepsilon_k = h\nu - E_L \qquad (I.4)$$

La vitesse v de la particule semi classique est égale à la vitesse de groupe du paquet d'ondes à l'énergie ε_k

$$v = d\varepsilon_k/dk \qquad (I.5)$$

Si le photoélectron est émis au-dessus des bandes du métal, une forme approchée de v est donnée par :

$$\frac{1}{2} m^* v^2 = \varepsilon_k - \varepsilon_o \qquad (I.6)$$

où ε_o est l'énergie extrapolée du bas de bande de conduction parabolique et m^* la masse effective correspondante.

L'expression de la densité de charge (I.3) suppose également que la vitesse du photoélectron reste constante au cours du temps. Or celui-ci perd de l'énergie en excitant des shake-up, des plasmons, des paires électrons-trous. Notre modèle ne s'appliquera donc qu'aux électrons du faisceau élastique ; et il ne donnera qu'une information globale sur les pertes subies, via l'existence d'une partie imaginaire

dans le potentiel que nous allons trouver.

On peut raffiner un peu la description du photoélectron dans un souci d'un peu plus de self consistence, en tenant compte du fait que la traversée du potentiel de l'atome qui a absorbé le photon retarde le photoélectron ; celui-ci n'arrive donc au point r qu'au temps $t = r/v - d\,\delta/d\varepsilon_k$ où δ est le déphasage de la fonction d'onde du photoélectron. Toutefois ceci n'apporte qu'une correction de temps inférieure à 5 % et ne change pas l'image physique du processus. Nous n'en avons pas tenu compte par la suite.

RECAPITULATION n° 1.

Les trois hypothèses précédentes nous permettent de dire que, à la suite d'une transition optique infiniment rapide, deux charges apparaissent brutalement : le trou, charge ponctuelle positive sans recul, et le photoélectron, charge ponctuelle négative qui s'éloigne du trou à la vitesse constante v, dont le module est donné par les équations I.4 et I.6. Mathématiquement, si l'on introduit la fonction de Heavyside $\theta(t)$ qui vaut

$$\begin{aligned} \theta(t) &= 0 \qquad \text{si } t < 0 \\ \theta(t) &= 1 \qquad \text{si } t > 0 \end{aligned} \tag{I.7}$$

cela revient à écrire la densité de charge associée aux deux particules sous la forme suivante

$$n_o(\vec{r},\, t) = e\left(\delta(\vec{r}) - \delta(\vec{r} - \vec{v}t)\right).\ \theta(t) \tag{I.8}$$

HYPOTHESE n° 4 : Relaxation des électrons de coeur.

La création brutale du dipole trou-photoélectron entraine un réajustement des électrons passifs de l'atome, nécessaire à la minimisation de l'énergie totale du système. Dans un premier temps, nous avons admis que la relaxation atomique était beaucoup plus rapide que la relaxation extraatomique, et qu'il n'y avait pas d'interférences entre les deux. Nous avons suivi en cela l'opinion généralement admise en spectroscopie X. Toutefois, il apparaît sur une simple étude d'ordre de grandeur que cette hypothèse n'est pas vérifiée ; nous consacrerons le chapitre 3 à une discussion plus complète de ce point.

HYPOTHESE n° 5 : Relaxation des électrons du solide ; utilisation de la constante diélectrique RPA de Lindhard.

L'apparition du dipole trou-photoélectron est équivalente pour les électrons qui n'appartiennent pas à l'atome photoexcité, à un potentiel perturbateur, à la fois dépendant du temps et non uniforme dans l'espace. La charge déplacée $n_d(\vec{r}, t)$ pour écranter la densité de charge perturbatrice $n_o(\vec{r}, t)$ est égale à :

$$n_d(q, \omega) = n_o(q, \omega) \left(\frac{1}{\varepsilon(q,\omega)} - 1 \right) \qquad (I.9)$$

où les transformées de Fourier sont définies par :

$$n_o(q, \omega) = \int d^3\vec{r}\, e^{-i\vec{q}.\vec{r}} \int d\omega\, e^{-i\omega t}\, n_o(\vec{r}, t) \qquad (I.10)$$

L'équation (I.9) est une définition de la constante diélectrique. Si la perturbation est assez petite, ce qui sera le cas dans le problème qui nous concerne si l'énergie cinétique du photoélectron est supérieure à une dizaine d'électrons volts (Bourdin 1979), Nozières et Pines (1958) ont montré que la constante diélectrique est reliée aux fluctuations de densité de charge ρ_q de tout le système en interaction. Si le couplage entre flucutations de charges ρ_q de vecteur d'onde q diffèrent est faible, la relation est simple et s'écrit :

$$\frac{1}{\varepsilon(q,\omega)} = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_n |\langle n|\rho_q|0\rangle|^2 \cdot \left\{ \frac{1}{\omega+\omega_{no}+is} + \frac{1}{-\omega+\omega_{no}-is} \right\} \qquad (I.11)$$

Les états $|0\rangle$ et $|n\rangle$ sont des états à N particules dont la différence d'énergie est ω_{no}. Ashley et Ritchie (1970) ont prouvé que, lorsque la densité des électrons du solide n'est pas trop élevée (r_S pas trop petite), on peut effectivement négliger les couplages entre ρ_q de q différent (théorie R.P.A. ou de champ moyen) car les processus d'ordre supérieur sont alors très peu probables (aux densités usuelles dans les solides les créations de deux excitations au cours d'une seule collision ont une probabilité inférieure à 5%). Pour arriver à l'expression de la constante diélectrique de Lindhard (1954) il faut encore remplacer les états à N particules par des états à 1 particule et prendre pour fonction d'onde des ondes planes. C'est cette forme approchée de la constante diélectrique que nous avons utilisée, car elle donne des résultats raisonnablement en accord avec les spectres d'excitation vus en perte d'énergie d'électrons (Raether 1980), au moins pour les métaux simples ; dans le cas des métaux de transition, elle serait peu adaptée car elle néglige les transitions interbandes ; celles-ci contribuent au spectre d'excitation ainsi qu'au temps de vie des plasmons. La constante diélectrique de Lindhard ne pourrait pas non plus être utilisée pour décrire la relaxation dans un semiconducteur comme le germanium ou le silicium car elle prévoit une limite infinie pour $\varepsilon(q,\omega)$ à q=0 et ω=0 ; or dans ces corps les transitions verticales interbandes entre le haut

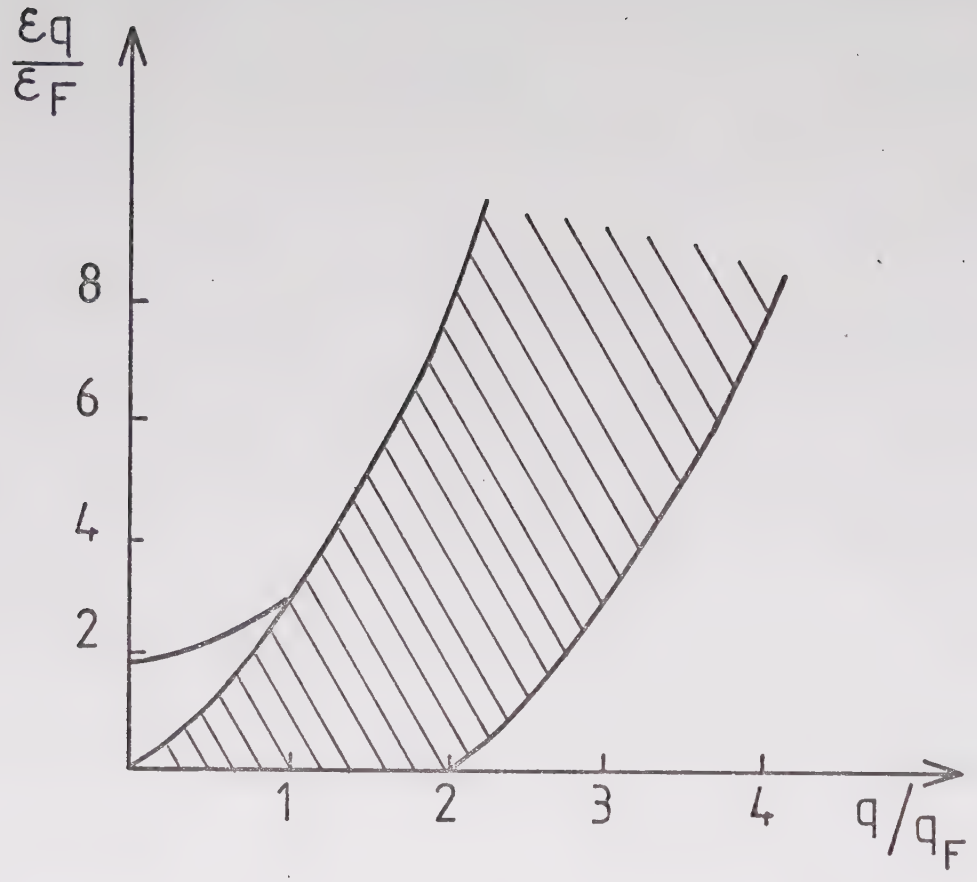


Figure I.2 : Spectre des excitations d'un gaz d'électrons libres dont chaque électron occupe une sphère de rayon r_s = 4ua. Les énergies ε_k sont référées par rapport à l'énergie de Fermi ε_F et les vecteurs d'onde q par rapport au vecteur d'onde de Fermi q_F. La zone hachurée représente le domaine d'existence des excitations individuelles (paires électron-trou) et la ligne partant de $\frac{\varepsilon_k}{\varepsilon_F} \approx 2$ à q = 0 est celui des plasmons. Il rencontre la zone hachurée pour une valeur critique q_c du vecteur d'onde.

de la bande de valence et le bas de la bande de conduction donnent une contribution finie à $\varepsilon(q, 0)$ pour $q = 0$.

HYPOTHESE n° 6 : Relaxation des électrons du solide : approximation à un pôle de la constante diélectrique.

Le spectre d'excitations élémentaires qui se déduit du calcul de Lindhard est représenté sur la figure I.2 ; il est constitué d'une part d'un ensemble d'excitations individuelles (paires électrons-trous) lorsque las conditions de conservations d'énergie et de moment sont réalisables : (k_F est le vecteur d'onde de Fermi)

$$\begin{aligned} \hbar\vec{k}' &= \hbar\vec{k} + -\hbar\vec{q} && |k| < k_F \\ \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \hbar\omega && |k'| > k_F \end{aligned} \qquad (I.12)$$

d'autre part, il y a dans le plan (q, ω) une ligne d'excitations collectives, appelées plasmons, dont la relation de dispersion à petit q est :

$$\omega_c \simeq \omega_p + \alpha q^2 \qquad (I.13)$$

Lorsque q augmente, pour une valeur critique q_c, cette ligne pénètre dans la zone d'existence des paires électrons-trous. Lundqvist (1968) a montré que pour q assez petit, il est possible d'approcher la constante de Lindhard par la forme suivante :

$$\frac{1}{\varepsilon(q,\omega)} = 1 + \frac{\omega_p^2}{2\omega_q} \cdot \left(\frac{1}{\omega - \omega_q - i\varepsilon} - \frac{1}{\omega + \omega_q - i\varepsilon} \right) \qquad (I.14)$$

Cette expression, appelée approximation à 1 pôle, souligne le rôle prépondérant des excitations de plasmons à petit q. Lorsque q augmente, le poids des paires électrons-trous augmente considérablement et la formule ci-dessus n'est plus valable. Dans notre modèle, nous avons choisi d'utiliser l'approximation à 1 pôle parce que les vecteurs d'onde caractéristiques qui vont intervenir dans le calcul du potentiel subi par le photoélectron sont de l'ordre de ω_p/v où v est la vitesse du photoélectron. Ainsi, dans une zone d'énergie qui exclut le seuil d'absorption X (où de toutes façons les autres approximations du modèle ne sont pas non plus valables), cette approximation s'avèrera justifiée.

Il faut remarquer (Pines et Bohm 1952) que, à haute énergie du photoélectron, le libre parcours moyen résultant des pertes par excitation de paires électrons-trous est du même ordre de grandeur que celui résultant des

des pertes par excitation de plasmons. Ceci indique que l'utilisation de l'approximation à 1 pole de Lundqvist est un des premiers points qui devront être remis en question dans une étude plus approfondie.

Nous avons légèrement modifié l'équation (I,14) en ne tenant compte que de la partie de la constante diélectrique qui décrit la création de plasmons ; en effet, au temps t = 0 il n'y a pas de plasmons présents dans le systèmee et nous estimons que le modèle décrit certainement mal les excitations multiples. En introduisant la valeur $\varepsilon(q, 0)$ de la constante diélectrique à $\omega = 0$, et en négligeant la dispersion des plasmons dans le pôle, il vient :

$$\frac{1}{\varepsilon(q,\omega)} = 1 + \left(1 - \frac{1}{\varepsilon(q,0)}\right) \frac{\omega_p}{\omega - \omega_p - i\varepsilon} \qquad (I,15)$$

A certains moments de notre étude, il est apparu nécessaire de tenir compte du temps de vie des plasmons, qui, rappelons le, est infini dans le calcul de Lindhard où les transitions interbandes n'apparaissent pas ; nous avons alors introduit un temps τ ad-hoc constant de la manière suivante :

$$\frac{1}{\varepsilon(q,\omega)} = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_q^2} \cdot \frac{\omega_p}{\omega - \omega_p - i/\tau} \qquad (I,16)$$

HYPOTHESE n° 7 provisoire : Utilisation de la fonction de Thomas Fermi pour $\varepsilon(q,0)$

Il s'est avéré que nous ne pouvions pas mener analytiquement le calcul jusqu'à la fin en gardant $\varepsilon(q, 0)$ sous la forme donnée par Lindhard :

$$\varepsilon(q,0) = 1 + \frac{\lambda^2}{q^2} \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{k_F}{2q}\left(1 - \left(\frac{q}{2k_F}\right)^2\right) \text{Log} \left| \frac{q+2k_F}{q-2k_F} \right|\right) \qquad (I,17)$$

Nous avons donc utilisé l'expression simplifiée de Thomas Fermi

$$\varepsilon(q,0) = 1 + \frac{\lambda^2}{q^2} \qquad (I,18)$$

qui néglige la divergence logarithmique à $q = 2k_F$ et qui donne à grande distance un potentiel en $e^{-\lambda r}/r$ au lieu de $\cos(2k_F r + \phi)/r^3$ (Friedel 1952). Ce point sera discuté dans le chapitre 5 où nous chercherons à généraliser le potentiel auquel est soumis l'électron pour calculer les déphasages d'E,X,A,F,S.

RECAPITULATION n° 2

En supposant que l'on puisse étudier la relaxation extraatomique indépendamment de la relaxation des électrons de coeur de l'atome, nous avons

réduit le problème à N corps de l'écrantage à un problème à un corps, à l'aide des hypothèses 5 et 6 qui justifient l'utilisation d'une constante diélectrique simplifiée calculée dans le cadre d'une théorie de champ moyen. Ainsi le photoélectron subit de la part du trou dont nous notons la densité de charge $n_{ot}(\vec{r}, t)$ et de la densité de charge déplacée $n_d(\vec{r},t)$ un potentiel $V(\vec{r},t)$ que l'on peut calculer par application de la loi de Poisson :

$$q^2.V(q,\omega) = 4\pi(n_{ot}(q,\omega) + n_d(q,\omega)) \qquad (I.19)$$

Nous donnons en appendice 1 la dérivation analytique du potentiel $V(\vec{r},t)$ résultant de toutes les phypothèses que nous avons décrites dans ce chapitre. Le prochain chapitre est consacré à la description de ce potentiel.

CHAPITRE II = Modèle d'écrantage extraatomique : résultats.

Nous avons énuméré dans le chapitre précédent les hypothèses qui sont à la base de notre modèle d'écrantage, ainsi que la méthode de dérivation du potentiel $V(\vec{r},t)$ auquel est soumis le photoélectron. Nous allons maintenant détailler ce potentiel en explicitant les contributions des charges d'écrantage du trou et du photoélectron, tout en spécifiant ce qui peut être considéré comme un effet permanent ou un effet transitoire ; puis nous chercherons les limites dans lesquelles ce potentiel décrit un processus adiabatique ou un processus soudain.

A/ Potentiel permanent ; potentiel transitoire.:

Par analogie avec d'autres problèmes classiques en physique, nous avons séparé le potentiel $V(\vec{r}, t)$ en deux parties : une partie permanente qui représente la réponse du système à l'introduction adiabatique de la perturbation au temps $t = -\infty$ et une partie transitoire qui décrit les effets liés à la manière dont est faite la perturbation ; la partie transitoire provient de ce qu'aucun système physique ne peut passer d'un état d'équilibre à un autre de façon instantanée ; elle doit s'être annulée à $t = +\infty$ si le système est amorti. Une séparation similaire peut être faite dans l'étude de la charge Q(t) qui apparaît aux bornes de la capacité d'un circuit RC auquel on applique une tension constante V_o de manière soudaine ; Q(t) résulte de deux contributions, l'une permanente qui vaut CV_o, et une transitoire égale à $-CV_o\, e^{-t/RC}$

Après l'absorption du photon X, le gaz d'électrons de conduction, initialement homogène et au repos, évolue vers un état final d'équilibre où se sont créées une accumulation de charges autour du trou (dont la valeur totale est - e) et une déplétion de charges, égale et de signe opposé, autour du photoélectron. Les processus transitoires décrivent le passage progressif entre ces deux états. D'un point de vue mathématique, la mise en évidence du potentiel permanent et du potentiel transitoire se fait en séparant la densité de charges $n_o(\vec{r}, t)$ arbitrairement de la manière suivante :

$$n_o(\vec{r},t) = n_1(\vec{r},t) + n_2(\vec{r},t)$$

où

$$n_1(\vec{r},t) = e.\left(\delta(\vec{r}) - \delta(\vec{r}-\vec{v}t)\right)$$

$$n_2(\vec{r},t) = e.\left(\delta(\vec{r}) - \delta(\vec{r}-\vec{v}t)\right).\left(\theta(t)-1\right) \qquad \text{(II.1)}$$

$n_1(\vec{r},t)$ est la densité de charges qui existerait si l'on avait introduit le dipole trou-photoélectron adiabatiquement à $t = -\infty$ tandis que $n_2(\vec{r}, t)$ est l'écart entre la charge réelle et $n_1(\vec{r},t)$. En raison de la linéarité de l'équation de Poisson par rapport aux densités de charge, il est possible de faire correspondre à $n_1(\vec{r},t)$ et $n_2(\vec{r},t)$ respectivement $V_{perm.}(\vec{r},t)$ et $V_{trans.}(\vec{r},t)$ tels que :

$$q^2 V_{perm.}(q,\omega) = 4\pi \frac{n_1(q,\omega)}{\varepsilon(q,\omega)} - 4\pi n_{1t}(q,\omega)$$
$$q^2 V_{trans.}(q,\omega) = 4\pi \frac{n_2(q,\omega)}{\varepsilon(q,\omega)} - 4\pi n_{2t}(q,\omega) \qquad \text{(II.2)}$$

avec les mêmes notations que dans l'équation (I.19).
La partie originale de ce travail réside dans la description des processus transitoires ; toutefois il nous a semblé utile auparavant de préciser la valeur de $V_{perm.}(\vec{r},t)$ afin de bien comprendre où interviennent les approximations que nous avons faites.

B/ Potentiel permanent : écrantage statique du trou ; potentiel de corrélation :

Nous avons calculé le potentiel $V(\vec{r},t)$ en appendice 1. La partie qui correspond à $n_1(\vec{r},t)$ est égale à :

$$V_{perm.}(\vec{r},t) = -e^2\lambda \left[\frac{e^{-\lambda r}}{\lambda r} + \frac{i\omega_p}{\lambda v} e^{i\omega_p (t - \frac{r}{v})} \right.$$
$$\left. \{E_1(-\frac{i\omega_p}{v}(r-vt)) - E_1\left[-(+\frac{i\omega_p}{v}+\lambda)(r-vt)\right] - \mathrm{Log}(1+\frac{\lambda^2 v^2}{\omega_p^2})\} \right] \qquad \text{(II.3)}$$

Cette expression a été écrite dans l'hypothèse d'un temps de vie infini des plasmons ; la fonction exponentielle intégrale $E_1(z)$ est définie par (Abramowicz 1965) :

$$E_1(z) = \int_z^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt$$

où $|\arg z| < \pi$; le chemin d'intégration évite l'origine et ne doit pas couper l'axe réel négatif.

Le premier terme de l'équation II.3 représente le potentiel d'interaction d'une charge test placée au point r avec le trou entouré de son nuage d'écrantage. Le second terme est l'interaction du nuage d'écrantage du photoélectron avec cette même charge test.

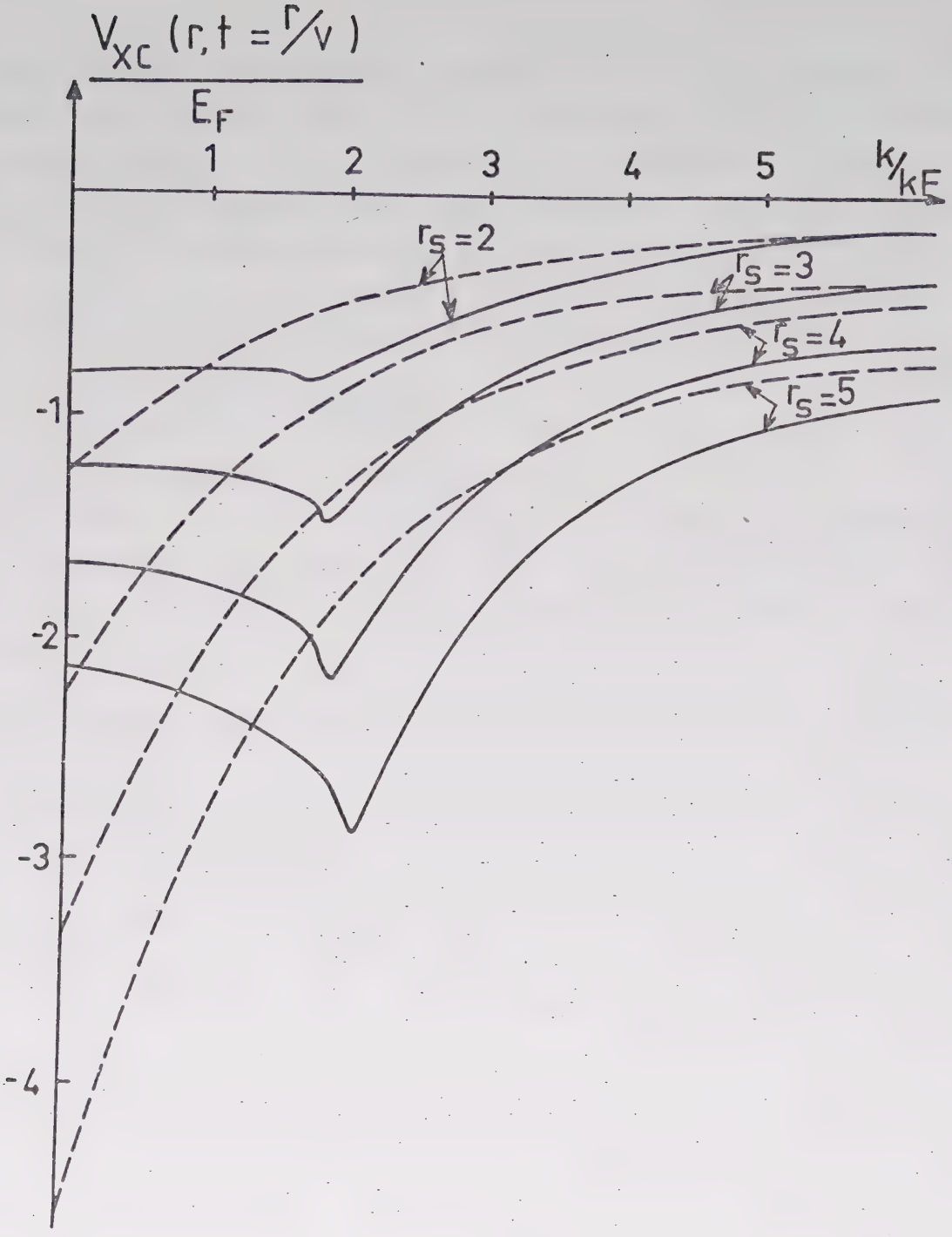


Figure II.1 : Comparaison de la partie réelle de la self énergie calculée par Lundqvist (traits pleins) et du potentiel permanent de corrélation pris en r = vt obtenu par notre calcul (traits pointillés). Les énergies sont en unités de $\bar{\varepsilon}_F$, énergie de Fermi, et les vecteurs d'onde en unités de k_F, vecteur de Fermi. Les différentes courbes sont pour différentes densités électroniques n ($\frac{4}{3} \pi r_s^3 n = 1$).

1) Potentiel dû au trou :

Le terme $-e^2 \cdot e^{-\lambda r}/r$ est le potentiel créé par une charge positive fixe, écrantée statiquement par le gaz d'électrons. Ce potentiel s'annule pour des distances grandes devant l'inverse du vecteur d'onde de Thomas Fermi $1/\lambda$; on peut donc considérer que tout l'écran est contenu dans une sphère de rayon approximativement égal à $1/\lambda$. Comme nous l'avons signalé au chapitre précédent, l'utilisation de la constante diélectrique de Thomas Fermi conduit à un potentiel dont la portée est trop courte. Une forme asymptotique plus réaliste serait $\cos(2k_F r + \Phi)/r^3$ où k_F est le vecteur d'onde de Fermi.

2) Potentiel de corrélation en r = vt.

Nous avons tout d'abord évalué le potentiel créé par la charge d'écrantage du photoélectron en r = vt car dans notre modèle cela revient à étudier ce potentiel au site même du photoélectron. Pines et Bohm (1952) ont décrit l'extension spatiale de l'écran en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron dans un modèle identique au nôtre. Nous rappelons tout d'abord les points principaux qu'ils obtiennent : le gaz d'électrons de conduction est essentiellement perturbé dans le sillage du photoélectron et le nuage d'écrantage s'étend d'autant plus que celui-ci est plus rapide ; la force du couplage varie de manière inversement proportionnelle à la vitesse v.

Evaluant le deuxième terme de l'équation II.3 en r = vt, on obtient la forme analytique simple suivante, indépendante du point r considéré :

$$e^2\lambda \frac{i\omega_p}{\lambda v} \operatorname{Log}\left(1 + \frac{i\lambda v}{\omega_p}\right)$$

Le potentiel de corrélation est la partie réelle de cette expression ; il est égal à :

$$V_{XC} = - e^2\lambda \frac{\omega_p}{\lambda v} \operatorname{arctg} \frac{\lambda v}{\omega_p} \qquad \text{(II.4)}$$

Nous trouvons donc qu'il varie en $1/v$ à grande vitesse en accord avec les résultats de Pines et Bohm. Pour connaître la validité des approximations qui nous ont permis d'obtenir cette forme simple, il est intéressant de comparer V_{XC} avec le potentiel calculé numériquement par Lundqvist (1967-1969) à partir de la constante diélectrique complète de Lindhard. La figure II.1 montre que l'accord est raisonnable à grande vitesse ($k > 2k_F$) à condition de prendre une valeur extrapolée à $k = 0$ qui soit différente de $- e^2\lambda$ pour tenir compte de l'échange. Ceci nous permet de conclure que, dans la limite de validité de notre modèle, c'est à dire pour des

énergies supérieures à $(2k_F)^2$, nos résultats sont en bon accord avec des calculs plus élaborés.

3) Potentiel de corrélation en $t > r/v$:

L'étude du potentiel de corrélation en fonction du temps, à une distance r donnée, après le passage du photoélectron ($t > r/v$) va nos permettre d'approfondir notre compréhension du processus d'écrantage ; de plus elle nous sera utile au chapitre V pour calculer les déphasages d'E.X.A.F.S. Nous avons tracé sur la figure II.2 la valeur absolue de V_{XC} au point r = 3 ua en fonction de l'écartement du photoélectron (vt-r est la distance entre la charge test et le photoélectron). On a ainsi une image du nuage d'écrantage qui défile au point r. Les traits les plus marquants sont les suivants :

- pour r = vt, $|V_{XC}|$ décroit quand l'énergie cinétique du photoélectron augmente, en accord avec nos résultats du paragraphe précédent.

- quand $|r - vt|$ augmente, le potentiel de corrélation passe par un maximum puis décroit en oscillant. On peut interpréter la valeur t_c de t au maximum comme étant l'instant de plus grande interaction de la charge test avec le nuage d'écrantage, c'est à dire le moment où le 'centre de charge' du nuage passe sur la charge test ; $d_c = vt_c - r$ est alors la distance du centre de charge au photoélectron.

- on peut remarquer que d_c croit avec la vitesse du photoélectron (voir tableau I) tandis que l'amplitude du maximum décroit ; ceci suggère que le nuage d'écrantage est d'autant plus diffus dans l'espace que la vitesse de la charge perturbatrice est plus grande ; ceci s'explique par la diminution en 1/v de la force du couplage avec le gaz d'électrons.

- pour des valeurs très grandes de $|r - vt|$, la charge test se trouve hors du nuage d'écrantage ; suivant le théorème de Gauss, elle subit alors un potentiel en 1/d où d doit être approximativement $vt-r-d_c$; cependant cette limite n'est jamais atteinte dans la figure II.2

E (eV)	50	200	7000	1000
d_c (ua)	3	6,5	11,5	13,5

Tableau I

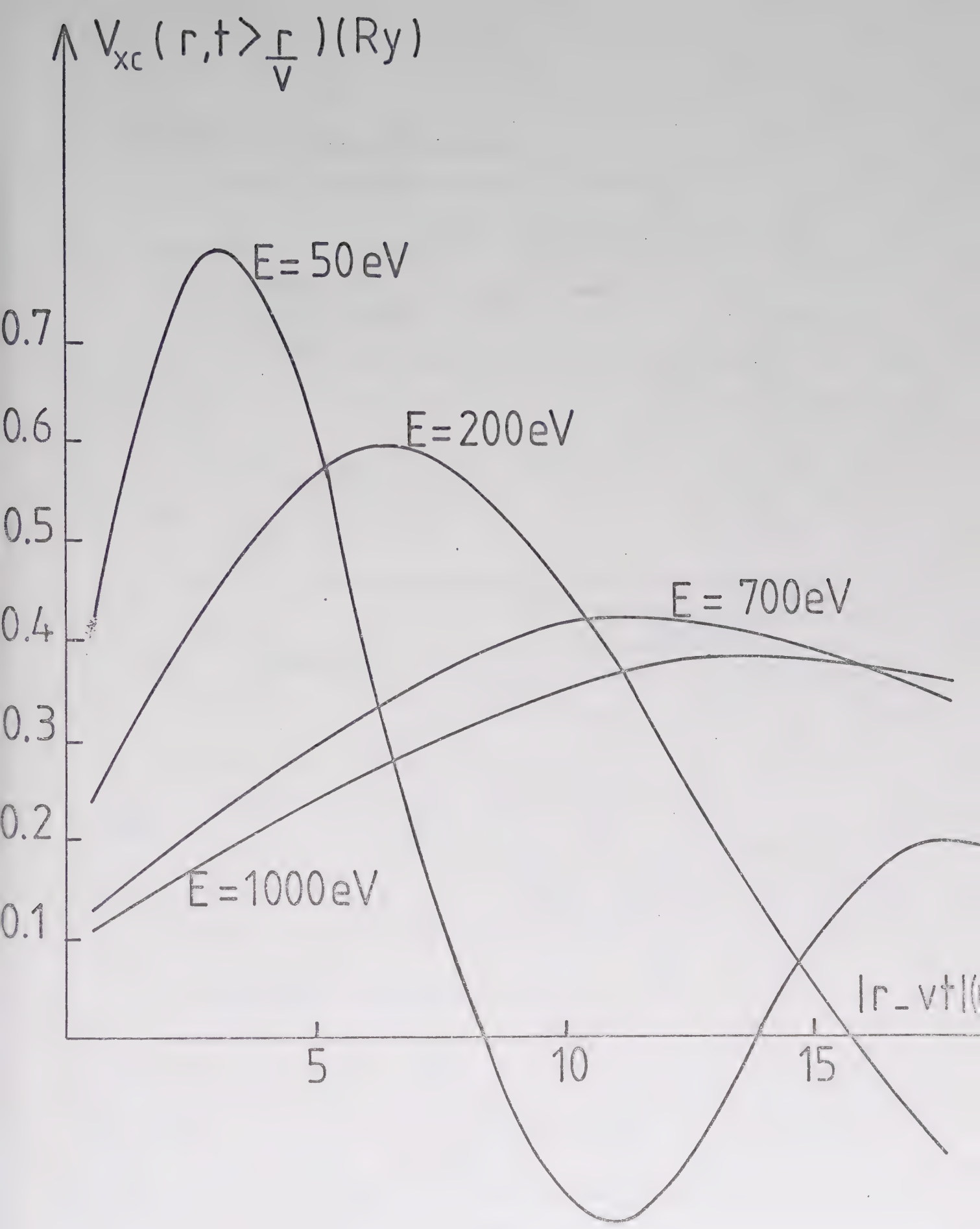


Figure II.2 : Partie réelle du potentiel permanent d'écrantage du photoélectron (en Rydberg) en fonction de | r - vt | (en unités atomiques) pour des temps $t > r/v$ et pour différentes valeurs de l'énergie cinétique du photoél[illegible]

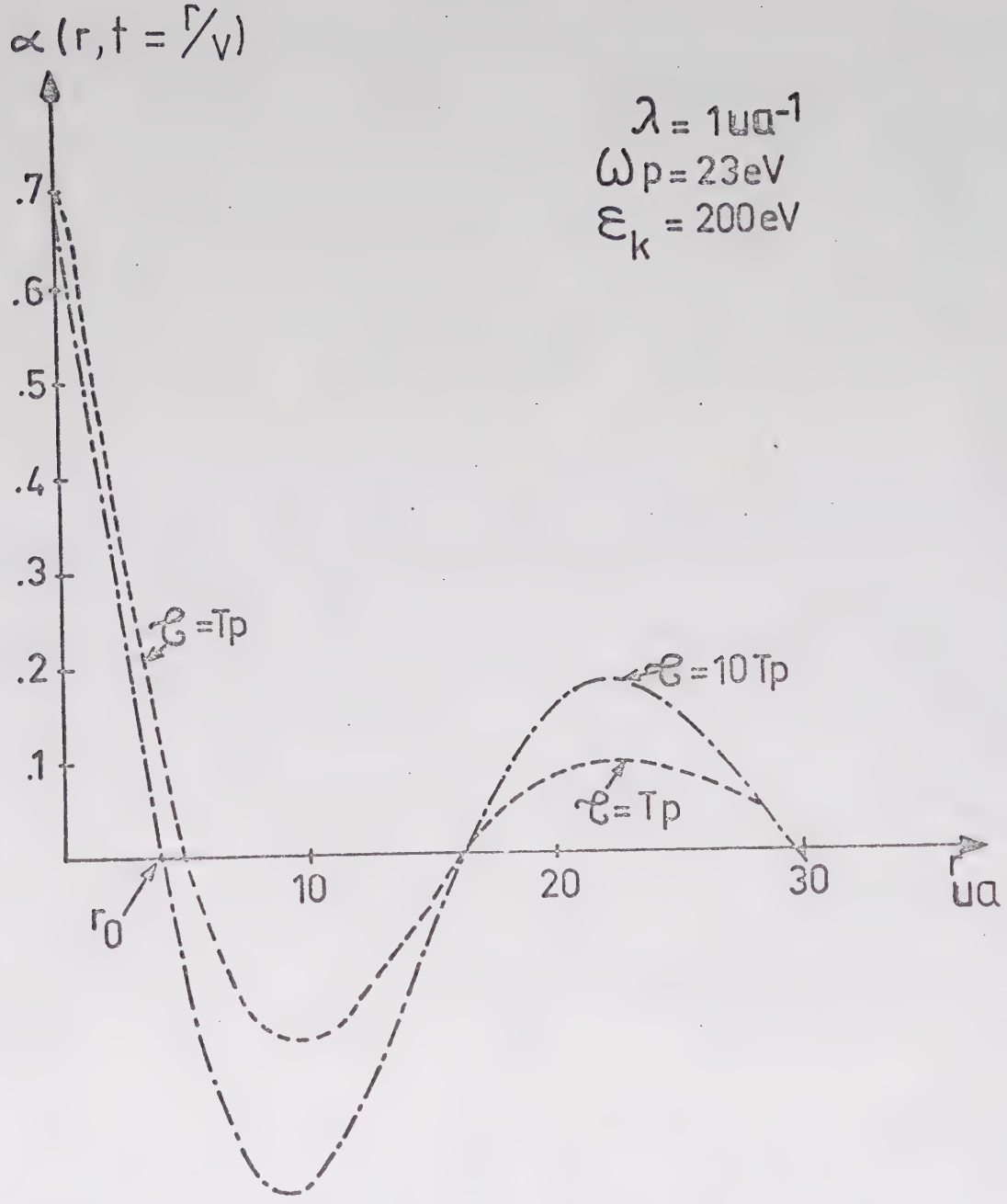


Figure II.3 : Pourcentage d'ionicité en r = vt en fonction de la distance au trou r en unités atomiques, pour différentes valeurs du temps de vie τ des plasmons. $\lambda = 1\ ua^{-1}$; $\omega_p = 2\pi/T_p = 23$ eV et $\varepsilon_k = 200$ eV

C) Partie réelle du potentiel transitoire :

Le potentiel transitoire est égal à (cf appendice 1) :

$$V_{trans.}(\vec{r},t)=-e^2\lambda.\left[\left(\frac{(1-e^{-\lambda r}}{\lambda r}\right)e^{i\omega_p t} + \frac{i\omega_p}{\lambda v}\, e^{i\omega_p\left(t-\frac{r}{v}\right)}\right.$$

$$\left.\{E_1\left(\frac{-i\omega_p r}{v}\right) - E_1\left(-i\omega_p \frac{r}{v} - \lambda r\right)\}\right] \qquad (II.5)$$

où la fonction exponentielle intégrale est définie de la même manière qu'au paragraphe précédent. Le premier terme représente le potentiel transitoire dû à la création brutale du trou, le second terme celui dû à la création brutale du photoélectron. Au temps t = 0, $V_{trans.}(\vec{r}, t)$ annule tous les termes du potentiel permanent sauf celui en $-e^2/r$ qui est celui du trou nu. Nous discutons dans ce paragraphe la partie réelle de $V_{trans}(\vec{r}, t)$.

Lorsque l'on examine la contribution du trou, il apparaît qu'elle est le produit de $(1 - e^{-\lambda r})/r$ par un facteur $e^{i\omega_p t}$ qui oscille au cours du temps. Lorsque ce facteur est nul le potentiel total (permanent plus transitoire) est égal à $e^{-\lambda r}/r$; quand il est égal à 1, le potentiel total est $-e^2/r$. Ce raisonnement nous a conduits à réécrire la partie réelle de $V_{trans}(\vec{r}, t)$ sous la forme suivante :

$$V_{trans}(\vec{r},t) = - e^2\lambda \left(\frac{1-e^{-\lambda r}}{\lambda r}\right).\alpha(\vec{r},t) \qquad (II.6)$$

L'équation (II.6) constitue une définition de la fonction $\alpha(\vec{r}, t)$; lorsque l'on refait pour $\alpha(r, t)$ le raisonnement que nous venons de faire pour $e^{i\omega_p t}$, on s'aperçoit que cette fonction a la signification physique d'un pourcentage d'ionicité de l'atome central. Nous allons maintenant discuter son comportement d'une part en r = vt et d'autre part en fonction du temps, à une distance r donnée

1) Pourcentage d'ionicité en r = vt :

La figure II.3 représente les variations de $\alpha(\vec{r}, t = \frac{r}{v})$ aux petites distances ($r \lesssim 5$ Å), pour tout un ensemble de valeurs de l'énergie cinétique du photoélectron (de 10 eV à 1 MeV). A une énergie donnée, $\alpha(\vec{r}, t)$ est une fonction linéaire décroissante de la distance, jusqu'à la première valeur r_o pour laquelle elle s'annule. Pour des distances r supérieures à r_o $\alpha(\vec{r}, \frac{r}{v})$ oscille autour de zéro. Ces oscillations proviennent de ce que nous avons négligé l'amortissement de notre système ; lorsque l'on tient compte du temps de vie des plasmons, en rajoutant le facteur $-i/\tau$ dans la constante diélectrique, les oscillations de $\alpha(r, t)$ s'amortissent rapidement (figure II.4). Il n'est toutefois pas possible de les faire disparaître complètement car, pour de faibles temps de vie des plasmons, la constante diélectrique devient égale à 1 dans l'approximation à un pole et il n'y a plus d'écrantage. Nous pensons que ce problème se résoudrait naturellement si l'on tenait mieux

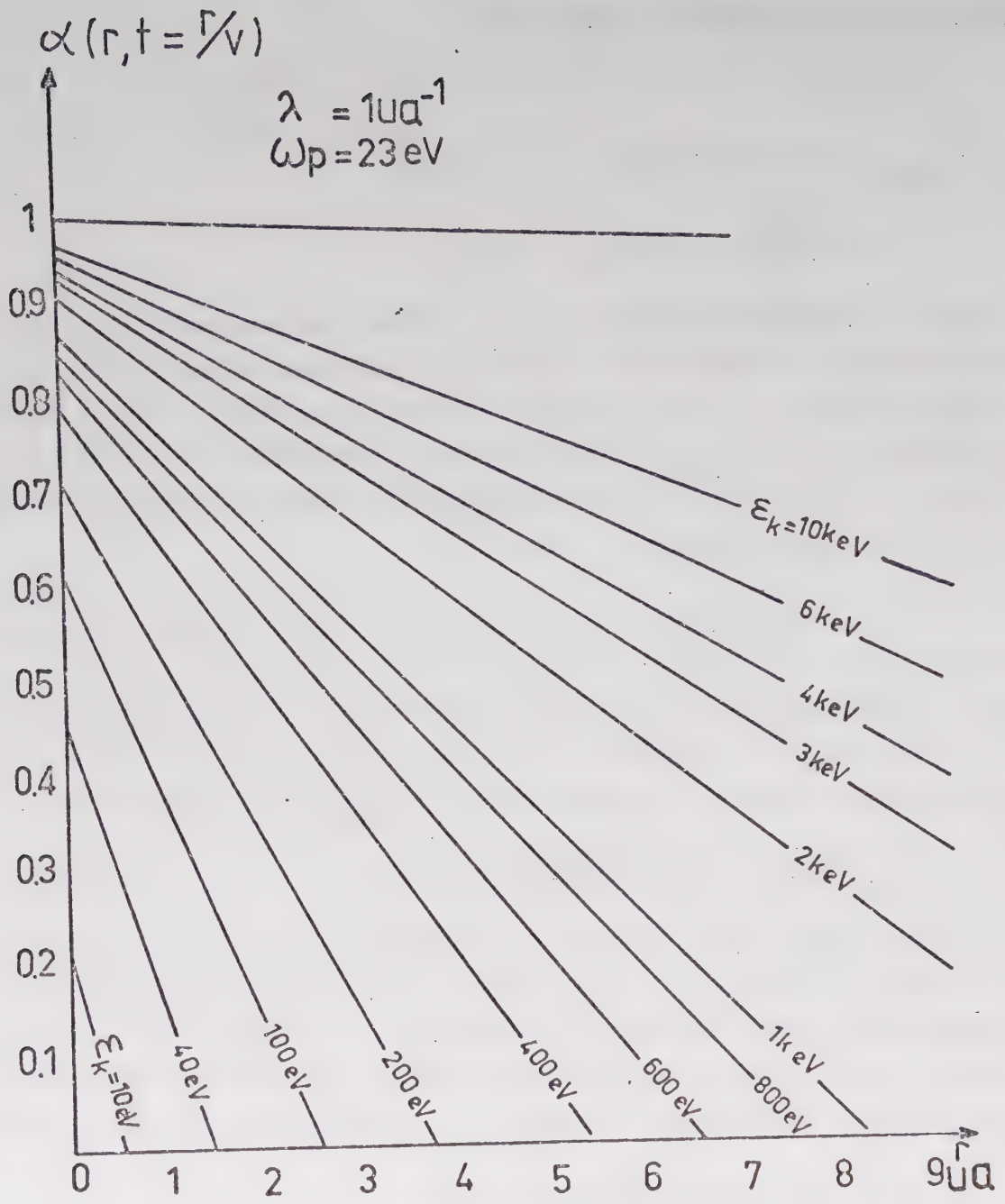


Figure II.4 : Pourcentage d'ionicité en r = vt en fonction de la distance au trou r en unités atomiques pour différentes valeurs de l'énergie cinétique ε_k du photoélectron. Les courbes sont calculées dans la limite d'un temps de vie infini des plasmons et sont coupées aux points r_o de leur première annulation (voir figure II.3) $\lambda = 1\ ua^{-1}$, $\omega_p = 23$ eV

compte des excitations de paires électron-trou ; c'est pourquoi, nous n'attribuerons pas de signification physique particulière par la suite aux oscillations qui se produisent pour $r > r_o$. L'étude des variations de r_o avec la vitesse du photoélectron montre que r_o est proportionnelle à v, sauf pour des très petites valeurs de v où la dépendance est plutôt quadratique. En dehors de ce domaine d'énergies, qui est de toutes façons hors de la limite de validité du modèle, on peut donc définir un temps caractéristique t_o, tel que $r_o = vt_o$. Ce temps s'interprète comme le temps nécessaire pour que l'écrantage se fasse autour des deux charges ; en effet, pour $t > t_o$, c'est à dire pour $r > r_o$, l'atome central a un pourcentage d'ionicité quasiment nul. t_o est relié à la période des plasmons $T_p = 2\pi/\omega_p$ par la relation analytique suivante $t_o = 2/3\ \omega_p = 0,12T_p$.

Un autre renseignement nous est apporté par la valeur α_o que prend $\alpha(r,t = r/v)$ en r = 0. La dépendance analytique de α_o en fonction de v est la suivante

$$\alpha_o = 1 - \frac{\omega_p}{\lambda v} \operatorname{arctg} \frac{\lambda v}{\omega_p} \qquad \text{(II.7)}$$

A très grande énergie cinétique α_o vaut 1 ; le potentiel subi par le photoélectron est alors en 1/r. Quand la vitesse du photoélectron diminue α_o décroit jusqu'à s'annuler pour v = 0 : à faible vitesse, les processus transitoires ont donc une très faible intensité, ce qui signifie que le système réussit à s'adapter à chaque instant au nouvel état d'équilibre. On est dans la limite adiabatique, comme nous le discuterons plus en détails au paragraphe E.

Il faut rapprocher ce résultat de la diminution de l'intensité des pics de plasmons observée à basse énergie cinétique du photoélectron (cf introduction et Williams 1977). Que l'on étudie le comportement des électrons élastiques, comme c'est notre cas, ou celui des électrons inélastiques, on est donc amené à la même image physique du processus d'écrantage : le gaz d'électrons de conduction réagit à la création d'un dipole et non à celle de deux charges indépendantes ; c'est la vitesse à laquelle se sépare le dipole qui est le paramètre important (c'est à dire grossièrement la vitesse du photoélectron). En effet, au temps t = 0, le trou et le photoélectron se trouvent créés au même point de l'espace r = 0, où la somme de leurs deux charges est nulle. Si par la suite, le dipole se sépare doucement, le gaz de Fermi est capable de l'écranter à chaque instant, en restant dans son état fondamental. Dans la limite inverse, il y a création de plasmons ou plus généralement d'excitations élémentaires. Le raccordement entre les deux limites est obtenu lorsque la période des plasmons $(1/\omega_p)$ devient de l'ordre de grandeur du temps mis par le dipole pour se séparer d'une distance égale à la distance caractéristique d'écran du gaz d'électrons $(t = 1/\lambda v)$.

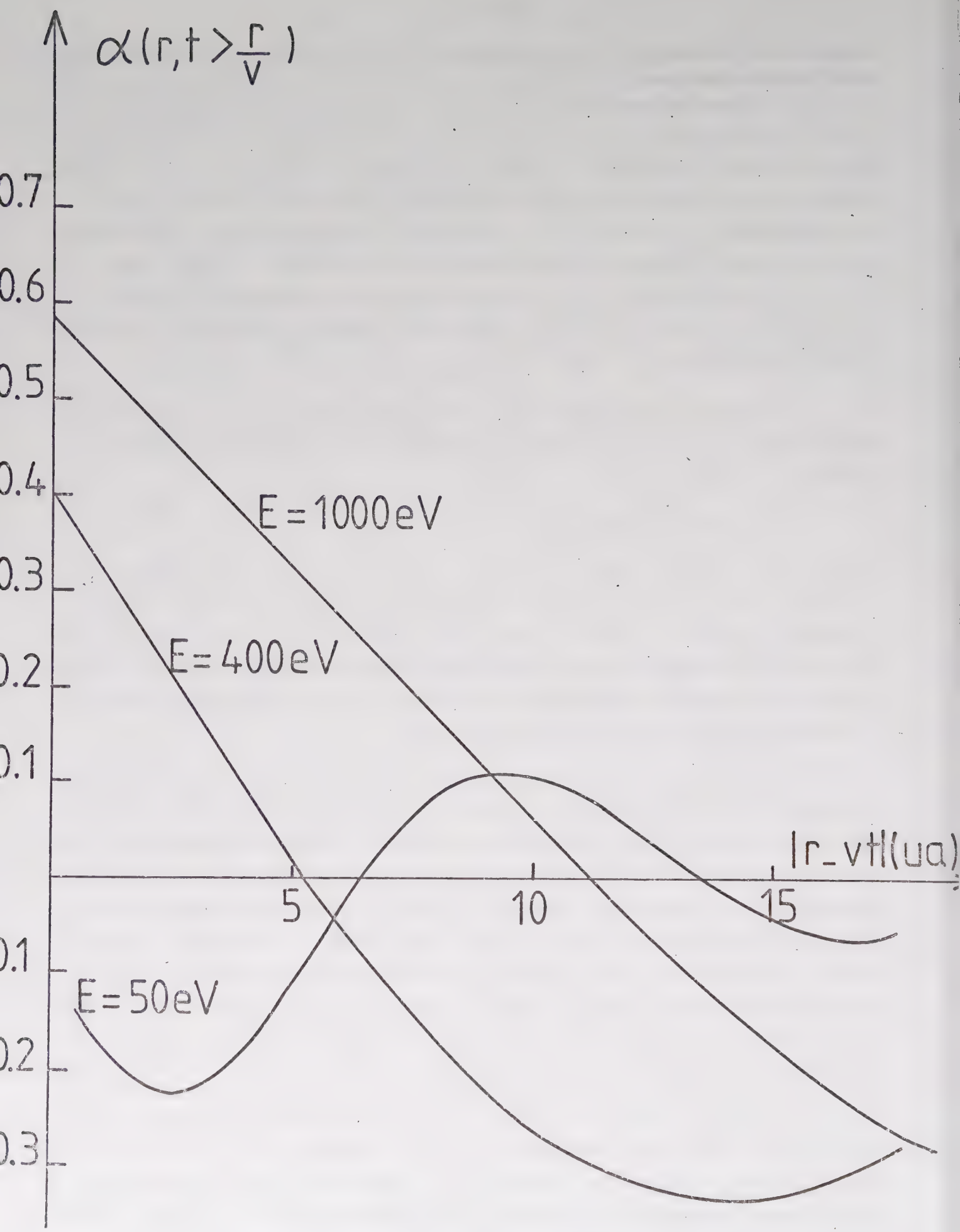


Figure II.5 : Pourcentage d'ionicité en r = 3 ua en fonction de $|r - vt|$ en unités atomiques pour différentes valeurs de l'énergie cinétique du photoélectron et pour des temps $t > r/v$; $\lambda = 1$ ua^{-1} ; $\omega_p = 23$ eV.

NB : Dans notre modèle, le trou et le photoélectron ont la même extension spatiale et sont créés exactement en r = 0. On peut admettre que cette approximation est bonne pour l'étude du comportement des électrons de conduction à la création du dipole parce que ceux-ci pénètrent peu dans l'atome. Toutefois, il faudrait s'en libérer pour une bonne description de la relaxation atomique (cf appendice 2).

Pour conclure, nous trouvons que lorsque le spectre des électrons inélastiques présente des pics de plasmons, les électrons élastiques subissent un potentiel non écranté ; et que le potentiel est écranté statiquement en l'absence d'excitations du gaz d'électrons. Pour expliquer la disparition des pics de plasmons à basse énergie cinétique, on trouve quelquefois (Brouers 1967, Langreth 1970, 1975, Chang 1973) l'expression 'effet d'interférence destructif'. Dans ce langage, strictement équivalent au nôtre, les deux charges, trou et photoélectron, créent chacun un champ de plasmons, à cause de la rapidité de la transition optique ; ces deux champs interfèrent destructivement dans la région d'espace proche de l'atome, lorsque les deux charges sont de signe inverse et ont une vitesse comparable. A notre connaissance, notre étude représente le premier essai de description du comportement des électrons élastiques en présence de cet effet.

2) Pourcentage d'ionicité pour t > r/v

Comme précédemment, nous avons étudié la valeur de $\alpha(r, t)$ au point r = 3 ua, en fonction du temps après le passage du photoélectron. Comme $\alpha(\vec{r}, t)$ caractérise un processus transitoire, on s'attend à ce qu'il tende vers zero quand $t \to \infty$, c'est à dire quand $|r - vt|$ augmente. C'est bien ce que montre la figure II.5 où la valeur de $\alpha(\vec{r}, t)$ en r = vt est bien en accord avec l'étude du paragraphe précédent. $\alpha(\vec{r}, t)$ décroit quand $|\vec{r} - \vec{v}t|$ augmente, jusqu'à s'annuler de manière oscillante. Le point d' où $\alpha(r, t)$ s'annule la première fois vaut :

E =	200 eV	400 eV	700 eV	1000 eV
d' =	2,5 ua	5,3 ua	8,5 ua	11,3 ua

(II.8)

d'+r est raisonnablement proportionnel à la vitesse, ce qui renforce notre description du paragraphe précédent en termes de temps nécessaire à l'écrantage.

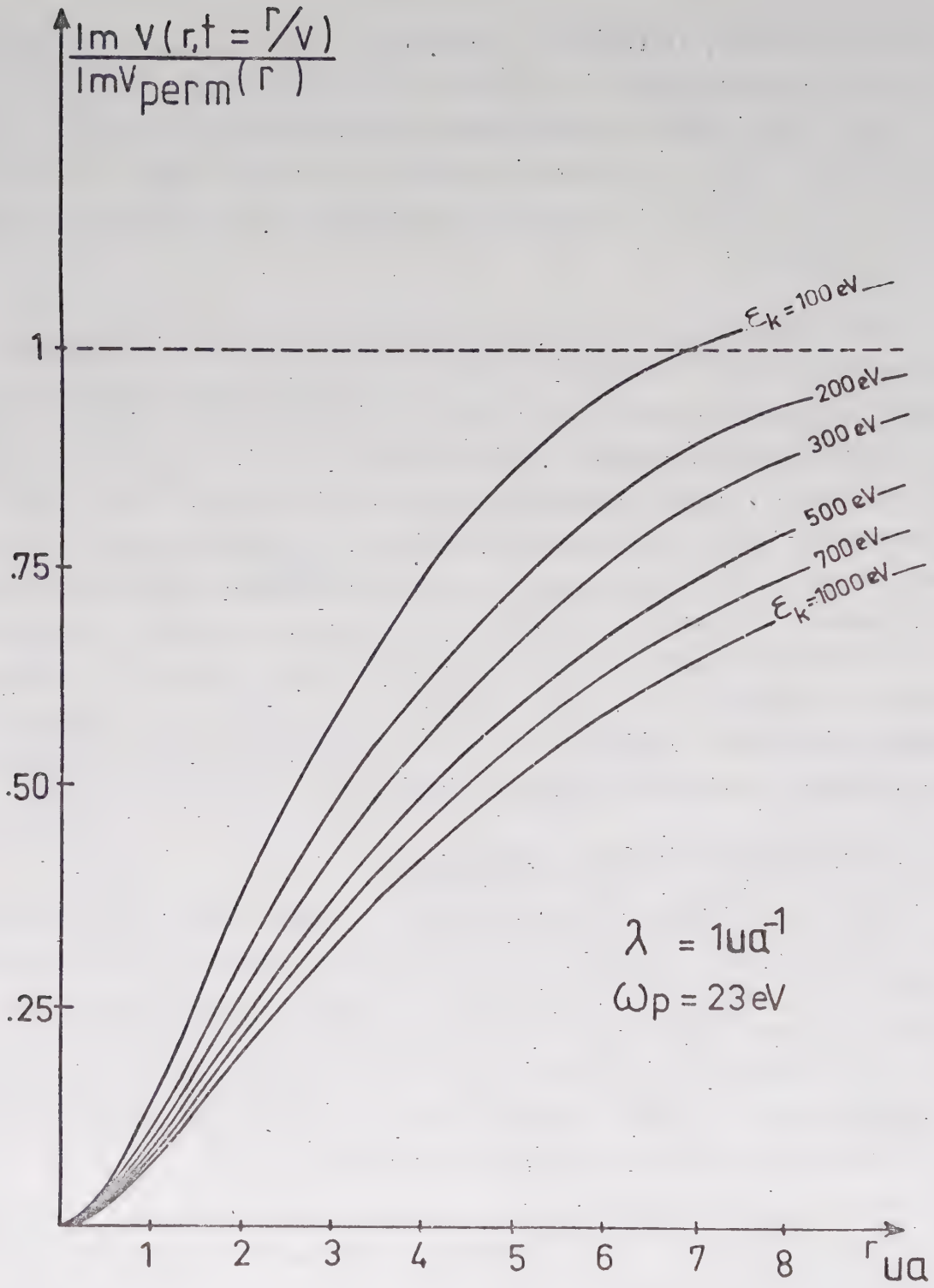


Figure II.6 : Partie imaginaire du potentiel ImV(r, t = r/v) en fonction de la distance au trou r en unités atomiques pour différentes valeurs de l'énergie cinétique du photoélectron. La partie imaginaire de V(r, t = r/v) est normalisée par rapport à sa partie permanente; $\lambda = 1$ ua^{-1}, $\omega_p = 23$ eV.

D/ Partie imaginaire du potentiel :

La forme de la constante diélectrique que nous avons choisie, rend compte de la possibilité de création de plasmons. Il est donc naturel que le potentiel subi par le photoélectron élastique ait une partie imaginaire dont l'effet sera de réduire l'amplitude de la fonction d'onde. Cette partie imaginaire permet d'autre part de faire le lien avec le spectre des électrons inélastiques, et ce sera l'objet d'un prochain travail de calculer l'intensité des pics de plasmons en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron,dans le cadre de ce modèle. Nous décrivons maintenant la partie imaginaire transitoire et la partie imaginaire permanente de manière simultanée..

1) Partie imaginaire du potentiel en r = vt :

Nous avons tracé sur la figure II.6 la dépendance en distance de la partie imaginaire du potentiel vue par le photoélectron, c'est à dire $ImV(r,t=r/v)$ pour différentes valeurs de la vitesse du photoélectron. En r = 0, c'est à dire en t = 0, le photoélectron n'a pas eu de temps de subir des pertes d'énergie : on trouve donc que quelle que soit la vitesse v, $ImV(r, t = r/v)$ est nulle en ce point. Puis elle augmente régulièrement jusqu'à atteindre sa valeur permanente

$$e^2\lambda \frac{\omega_p}{2\lambda v} \mathrm{Log}\left(1 + \frac{\lambda^2 v^2}{\omega_p^2}\right) \qquad \text{(II.9)}$$

autour de laquelle elle oscille. Il est encore possible de définir un temps caractéristique t'_o (peu différent de t_o) tel que sur la figure II.6, le régime permanent soit atteint en $r = vt'_o$

Il est déjà possible, à ce niveau de noter que, dans la région d'espace définie par $r < vt'_o$ où $ImV(r,t = \frac{r}{v})$ est fortement dépendant de r, on ne pourra plus définir un libre parcours moyen du photoélectron. (Rappelons que la fonction d'onde d'un électron libre n'a une amplitude de la forme $e^{-r/\lambda}$ que dans un potentiel imaginaire constant uniforme) Nous reviendrons sur ce problème dans le chapitre V.

2) Partie imaginaire du potentiel pour t > r/v

Nous avons tracé sur la figure II.7, la dépendance en temps de la partie imaginaire du potentiel au point r = 3 ua, pour différentes valeurs de la vitesse du photoélectron. $ImV(r, t)$ présente un maximum puis tend vers zéro de manière oscillatoire. Ces oscillations s'amortissent rapidement quand le temps de vie des plasmons n'est pas

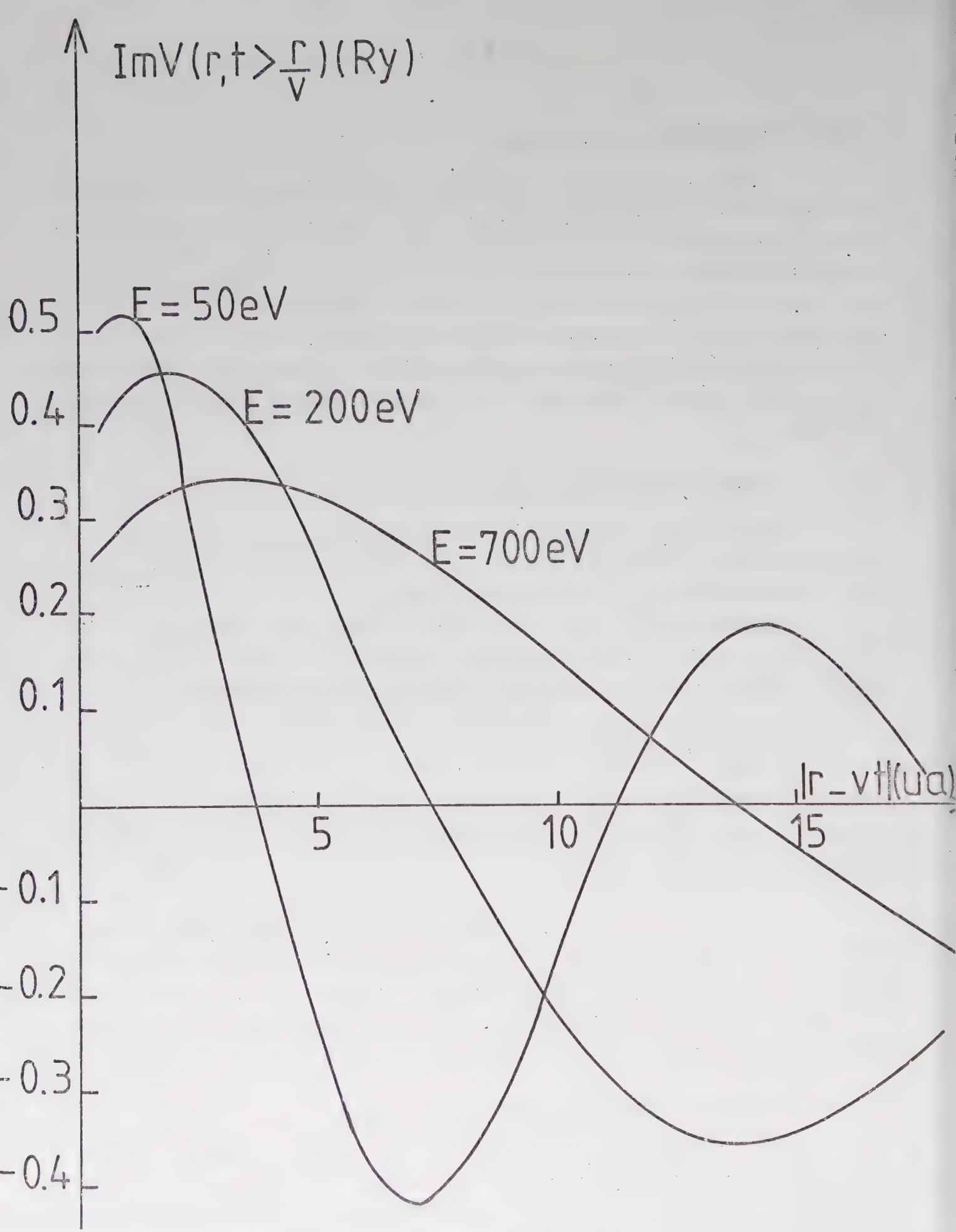


Figure II.7 : opposée de la partie imaginaire du potentiel en Rydbergs en fonction de $|r - vt|$ en unités atomiques pour différentes valeurs de l'énergie cinéti du photoélectron et pour des temps $t > r/v$. Le potentiel est calculé en $r = 15$ unités atomiques avec $\lambda = 1$ ua^{-1} et $\omega_p = 23$ eV.

infini. Pour de grandes valeurs de $|r-vt|$, les processus transitoires sont terminés et le nuage d'écrantage du photoélectron est très éloigné : il n'y a donc plus de pertes, ce qui explique l'annulation de $ImV(r, t)$.

E/ Temps effectif de la transition :

Nous avons décrit dans le début du chapitre, le potentiel résultant de l'écrantage du trou et du photoélectron. L'idée la plus fondamentale est liée à l'importance des processus transitoires et apparaît clairement dans la description du pourcentage d'ionicité $\alpha(r, t)$. En un point donné pas trop éloigné du trou, $\alpha(r, t = r/v) \neq 0$ pour des photcélectrons de basse énergie cinétique, tandis que $\alpha \neq 1$ à très haute énergie cinétique. Beaucoup d'auteurs ont interprété la dépendance en énergie cinétique des pics de plasmons, en disant qu'à basse énergie cinétique, la transition optique est lente (le trou arrive adiabatiquement) alors qu'à très haute énergie cinétique la transition est rapide et est accompagnée d'une émission de plasmons (limite soudaine). Une image de ce type a été utilisée par Gadzuk et Sunjic (1975) pour décrire la variation de l'asymétrie du pic élastique de photoémission X, en fonction de l'énergie du photon excitateur $h\nu$: ils introduisent explicitement un coefficient η tel que le trou soit créé suivant une loi temporelle en $e^{\eta t}$ entre $t = -\infty$ et $t = 0$. Dans leur étude, ce paramètre est phénoménologique et ils en discutent qualitativement la variation en fonction de $h\nu$.

Nous pensons que cette manière de présenter les choses est trompeuse car elle laisse sous-entendre que toute la physique importante est incluse dans la dépendance de la probabilité de transition optique en fonction de l'énergie du photon, et dans la réaction du gaz d'électrons à l'apparition du trou seul. En fait, nous avons démontré que la transition optique est dans tous les cas très rapide par rapport à tous les temps caractéristiques d'écrantage et que le point important est dans la réponse du gaz d'électrons à la création du dipole trou-photoélectron.

Afin de montrer que les deux approches ne conduisent pas aux mêmes résultats, nous avons repris notre procédure de calcul du potentiel en utilisant une description du processus semblable à celle de Gadzuk et Sunjic où le trou a une densité de charge

$$\begin{aligned} n_o(r, t) &= e\delta(r)\, e^{\eta t} && t < 0 \quad (\ 0) \\ n_o(r, t) &= e\delta(r) && t > 0 \end{aligned} \qquad \text{(II.10)}$$

et où l'on ne tient pas compte de la densité de charge du photoélectron. Après une double transformée de Fourier, on trouve que la partie réelle du potentiel prise au point $r = vt$ vaut :

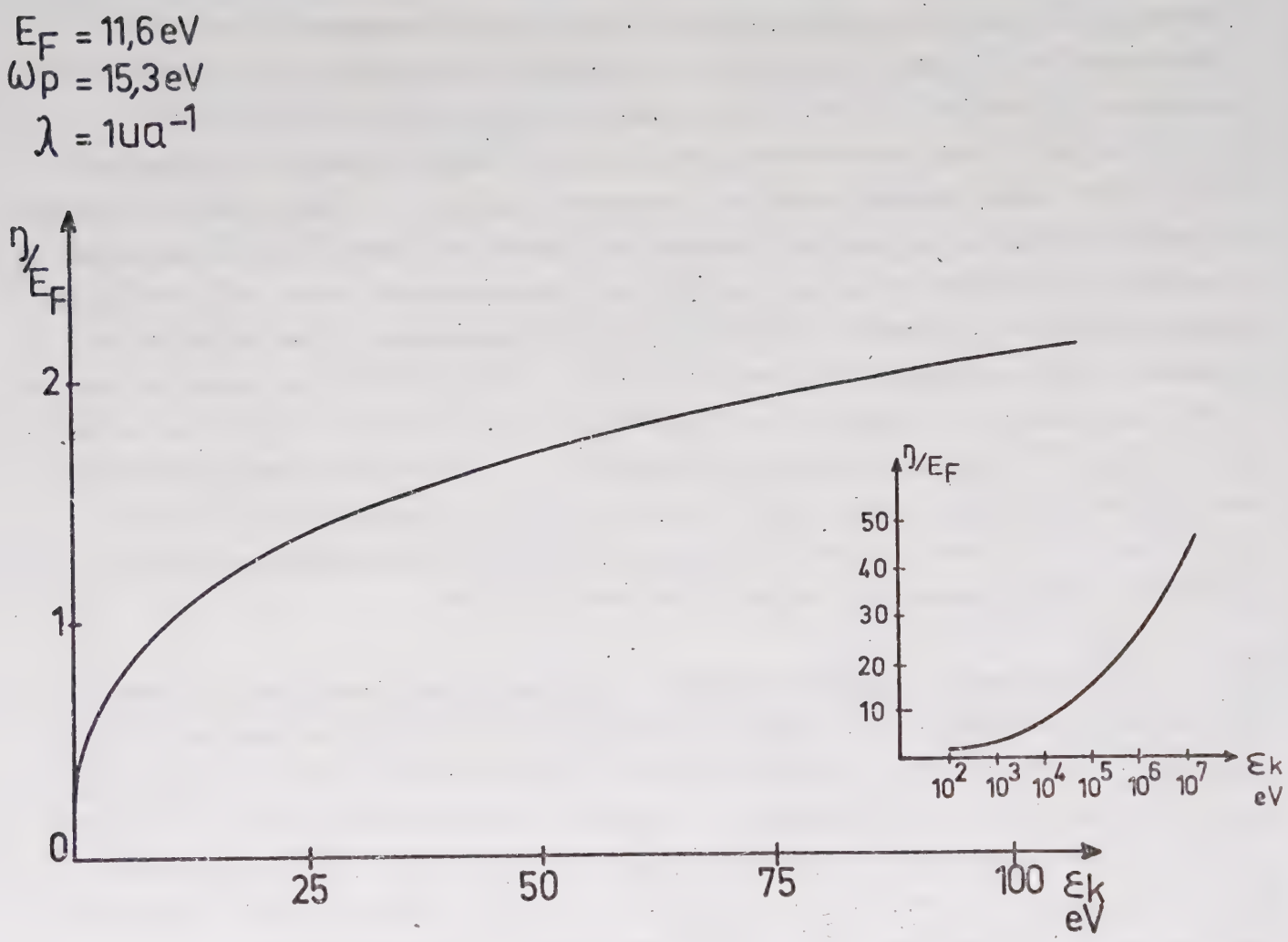


Figure II.8 : inverse du temps effectif de la transition, normalisé à l'énergie de Fermi, en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron en électrons volts. $\lambda = 1\ ua^{-1}$; $E_F = 11.6$ eV ; $\omega_p = 23$ eV.

$$V(r,t = r/v) = - e^2\lambda \frac{e^{-\lambda r}}{r} - e^2\lambda \left(\frac{1-e^{-\lambda r}}{\lambda r}\right).\alpha'(r)$$

avec

$$\alpha'(r) = \sin\phi,\ \sin\left(\phi - \frac{\omega_p r}{v}\right) \qquad \text{(II.11)}$$

et

$$\operatorname{tg}\phi = \eta/\omega_p$$

$\alpha'(r)$ n'a pas un comportement qui puisse être identifié à celui trouvé pour $\alpha(r,\ t = r/v)$ au paragraphe C, ce qui veut dire que la répartition spatiale de la charge d'écrantage est mal décrite. Toutefois, on peut évaluer l'importance des processus transitoires par la valeur de α' au point $r = 0$

$$\alpha'_o = \eta^2/\eta^2+\omega_p^2 \qquad \text{(II.12)}$$

On trouve que lorsque $\eta = 0$, le potentiel est un potentiel de trou écranté ($\alpha'_o = 0$) tandis que pour $\eta \to \infty$ $\alpha'_o = 1$, et le potentiel est celui d'un trou non écranté. Qualitativement, on s'attend donc à ce que η soit nul pour v=0 et qu'il tende vers l'infini à grande vitesse. Pour que les valeurs de α' coïncident avec celles que nous avons trouvées pour α_o, il faudrait poser :

$$\frac{\eta^2}{\eta^2+\omega_p^2} = 1 - \frac{\omega_p}{\lambda v} \operatorname{arctg} \frac{\lambda v}{\omega_p} \qquad \text{(II.13)}$$

Cette relation définit la dépendance de η en fonction de v ; nous l'avons représentée sur la figure II.8. Dans la limite des très petites vitesses ($\lambda v/\omega_p \ll 1$), η est proportionnel à v (avec les valeurs numériques de l'aluminium ceci est réalisé pour des énergies cinétiques très inférieures à 4 eV). Dans l'autre limite η est proportionnel à la racine carrée de la vitesse et varie donc beaucoup plus lentement que ce qui avait été prédit par Gadzuk. En conséquences, le domaine d'adiabaticité est plus grand que celui prédit par cet auteur ; dans le cas de la figure II.8, il correspond à $E < 100$ eV ($\eta/E_F < 2$).

F/ Conclusion :

Il ressort clairement de cette étude que :

- quelle que soit la vitesse du photoélectron, il faut toujours le même temps pour que le régime permanent d'écrantage soit atteint. Ce temps t_o ne dépend, dans notre modèle, que de la fréquence de plasmons.

- les processus transitoires sont d'autant plus importants que l'énergie cinétique du photoélectron est grande. Ceci est dû au fait que le gaz de Fermi réagit à la création d'un dipole (trou-photoélectron).

- il est possible de faire un lien entre cette description générale et l'idée intuitive de beaucoup d'auteurs d'un temps effectif de la transition optique dépendant de la vitesse du photoélectron, développée en détails par Gadzuk et Sunjic.

Pour faire une synthèse entre les différents langages utilisés et les différents aspects du processus d'écrantage, il est possible de dire que :

- à petite vitesse, il y a un effet d'interférences destructif entre les plasmons du trou et ceux du photoélectron ; les processus transitoires sont très peu importants ; le potentiel subi par un photoélectron élastique est celui d'un trou écranté statiquement (pourcentage d'ionicité égal à zéro) ; on ne voit pas de pics de plasmons en photoémission ; c'est la limite adiabatique,

N.B. : La limite adiabatique que nous considérons est celle liée à l'excitation de plasmons. Les excitations individuelles du gaz d'électrons ayant un spectre continu à partir de l'énergie nulle quelle que soit la vitesse du photoélectron il y aura toujours des excitations vis à vis desquelles la séparation du dipole apparaîtra brutale.

- à grande vitesse, seuls subsistent les plasmons intrinsèques créés par le trou ; les processus transitoires sont importants et pendant le temps où ils durent, le potentiel est celui d'un trou mal écranté (pourcentage d'ionicité inférieur ou égal à 1) ; on observe des pics de plasmons en photoémission ; c'est la limite soudaine.

CHAPITRE III : Discussion qualitative de l'écrantage atomique

La description semiclassique de l'écrantage par les électrons de conduction, développée dans les chapitres précédents, peut servir de point de repère pour entreprendre une discussion qualitative de l'écrantage atomique. La justification de ce chapitre est de deux ordres : d'un point de vue théorique, la situation en physique atomique est actuellement la même que celle de physique du solide antérieure à notre étude (voir l'introduction) : une étude expérimentale et un début d'étude théorique de l'intensité des pics de photoémission correspondants aux excitations atomiques (analogues des pics de plasmons) ont été réalisées, mais aucune conséquence n'en a été tirée concernant le comportement des électrons élastiques. D'autre part, comme nous le verrons plus en détails dans la seconde partie de ce travail, une comparaison détaillée dans le cas de l'aluminium, entre la phase de la fonction d'onde des électrons élastiques déduite d'une expérience d'E.X.A.F.S. (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) et celle résultant d'un calcul théorique où l'on tient compte uniquement de l'écrantage extraatomique, laisse apparaître un manque de concordance dont une des causes principales nous a paru être l'oubli de l'écrantage atomique. Nous avons donc été amenés à nous demander comment joueraient les effets de relaxation atomique, dans quelle gamme d'énergie... Cependant la discussion restera qualitative, car il semble définitivement impossible d'appliquer un modèle semiclassique au cas des électrons de l'atome et toute une technique nouvelle serait à développer, ce qui sort du cadre de ce travail.

Nous allons décrire successivement dans ce chapitre, l'écrantage statique du trou (paragraphe A), les excitations caractéristiques de l'atome, (paragraphe B) l'intensité des pics satellites en fonction de l'énergie de création du trou (paragraphe C). Enfin au paragraphe D, nous essaierons de faire quelques prédictions concernant le comportement des électrons élastiques.

A/ Ecrantage statique du trou :

Lorsqu'un électron est éjecté d'une couche profonde d'un atome, les autres électrons de l'atome réajustent leur répartition de charge afin d'écranter la charge positive apparue. La conséquence est une diminution de l'énergie totale du système, qui se manifeste par l'existence d'un écart d'énergie, appelé déplacement de relaxation atomique ΔE_a, entre la position réelle du seuil d'absorption X et celle calculée dans l'hypothèse où les électrons passifs de l'atome restent gelés

(théorème de Koopman). ΔE_a est de l'ordre de quelques électrons volt à quelques dizaines d'eV ; une formule approchée de ΔE_a en fonction du numéro atomique Z a été établie par Meldner et Perez (1971) pour les seuils K : en eV $\Delta E_a \simeq Z + 15$.

Il est également possible d'obtenir un bon ordre de grandeur de ΔE_a en décrivant l'atome photoexcité, après la relaxation, par un ion positif possédant un proton supplémentaire dans son noyau et dont l'électron manquant a été arraché à la couche la plus externe. C'est l'approximation de l'ion Z + 1 ou approximation de coeur équivalent. Le travail de Manson (1969) et de Kennedy et Manson (1972) permet de discuter la validité de cette approximation : supposons que le trou soit créé sur une couche interne ; si le photoélectron ne peut explorer la partie interne de l'atome, il sentira globalement l'action d'un ion positif et, selon le théorème de Gauss, il ne pourra pas distinguer si la charge positive est située à l'intérieur de l'atome ou sur une couche externe ; cette situation se rencontre lorsque la probabilité de présence de l'électron à l'intérieur de l'atome est faible, c'est à dire lorsque son énergie cinétique est insuffisante à lui faire franchir la barrière centrifuge $\ell(\ell+1)/r$. L'approximation Z + 1 doit donc être d'autant meilleure que le photoélectron est plus lent et que son moment orbital est plus élevé. C'est ce qui a fait le succès de cette approximation pour calculer la position exacte des seuils d'absorption, car les photoélectrons concernés ont une énergie très faible.

B/ Excitations élémentaires ; Interaction de configuration ; règle de somme :

L'éjection d'un électron d'une couche interne d'un atome crèe un brusque changement du potentiel que subissent les Z - 1 autres électrons. L'ion résiduel a donc une probabilité non nulle d'être laissé dans un état excité. Les énergies discrètes nécessaires à l'excitation de l'ion sont dans ce cas prises à l'énergie cinétique du photoélectron. En conséquence, en photoémission X, il apparaît des pics satellites à des énergies cinétiques du photoélectron plus faibles que celle du pic principal, c'est à dire à des énergies de liaison plus grandes.

Historiquement, ces processus d'excitation ont été décrits de manière simplifiée en termes de transitions à un électron à l'intérieur du système des Z - 1 électrons 'passifs' : un état excité peut être obtenu en faisant passer l'un des électrons de son orbitale à une autre orbitale vide (shake-up) ou bien dans le continuum (shake-off). La règle de sélection dipolaire de la transition principale impose que l'excitation de l'ion se produise sans changement du moment orbital total ; les processus de shake ne modifient donc pas la symétrie du potentiel. De nombreux

calculs systématiques ont été faits à partir de ce modèle et ont montré que la probabilité de shake est d'autant plus grande qu'une couche plus externe est concernée, et qu'elle est complètement nulle lorsque le second électron est éjecté d'une couche plus interne que le premier (Åberg 1967).

Toutefois ce modèle ne permet pas d'expliquer tous les pics observés expérimentalement (indépendamment même des effets d'état initial que nous ne considérons pas ici (Shirley 1978)), parce que ce n'est qu'une image partielle du processus d'excitation de l'ion à Z - 1 électrons. Une théorie plus élaborée, mais qui conserve encore la simplification liée à l'utilisation d'orbitales à un électron, consiste à mélanger des configurations à un électron, selon un principe variationnel, afin d'obtenir les états propres de l'ion (Martin 1976). Expérimentalement, les pics de corrélation, nom plus général que celui de shake-up, ont été étudiés en grands détails dans les gaz rares (Krause 1968, Carlson 1971).; il a été trouvé jusqu'à treize pics accompagnant l'éjection de l'électron 1s dans le néon, pour une énergie de photon très supérieure à celle du seuil de photoabsorption.

Il existe un lien entre le spectre d'excitation $A(\omega)$ accompagnant une raie principale et l'écart d'énergie de relaxation ΔE_a de cette raie défini au paragraphe précédent. Lorsque la position réelle de la raie est prise comme référence d'énergie, une règle de somme établie par Lundqvist (1969) et Doniach (1971) dit que :

$$\Delta E_a = \int_0^\infty \omega A(\omega)\, d\omega \qquad \text{(III.1)}$$

Ceci signifie que le centre de gravité en énergie du spectre d'excitation est situé à l'énergie du système d'électrons gelés.

N.B. : La relation (III.1) permet de comprendre pourquoi certains auteurs ne parlent que des shake-up à l'exclusion des shake-off. Dans une description à un électron et pour une couche donnée, ces derniers ont en effet l'énergie d'excitation la plus grande, celle-ci pouvant atteindre 20 eV ou plus pour les couches externes des gaz rares. Dans ce cas le poids du shake-off est nécessairement petit, puisqu'il ne peut dépasser $\Delta E_a / \varepsilon_{\text{shake-off}}$. Les shake-up prédominent alors dans le spectre d'excitation.

C/ Etude des satellites en fonction de l'énergie excitatrice :

Au paragraphe précédent, nous avons expliqué que l'existence des satellites est due à l'arrachement rapide d'un électron d'un atome et au changement brutal du potentiel subi par les autres électrons qui en résulte. Les calculs théoriques faits

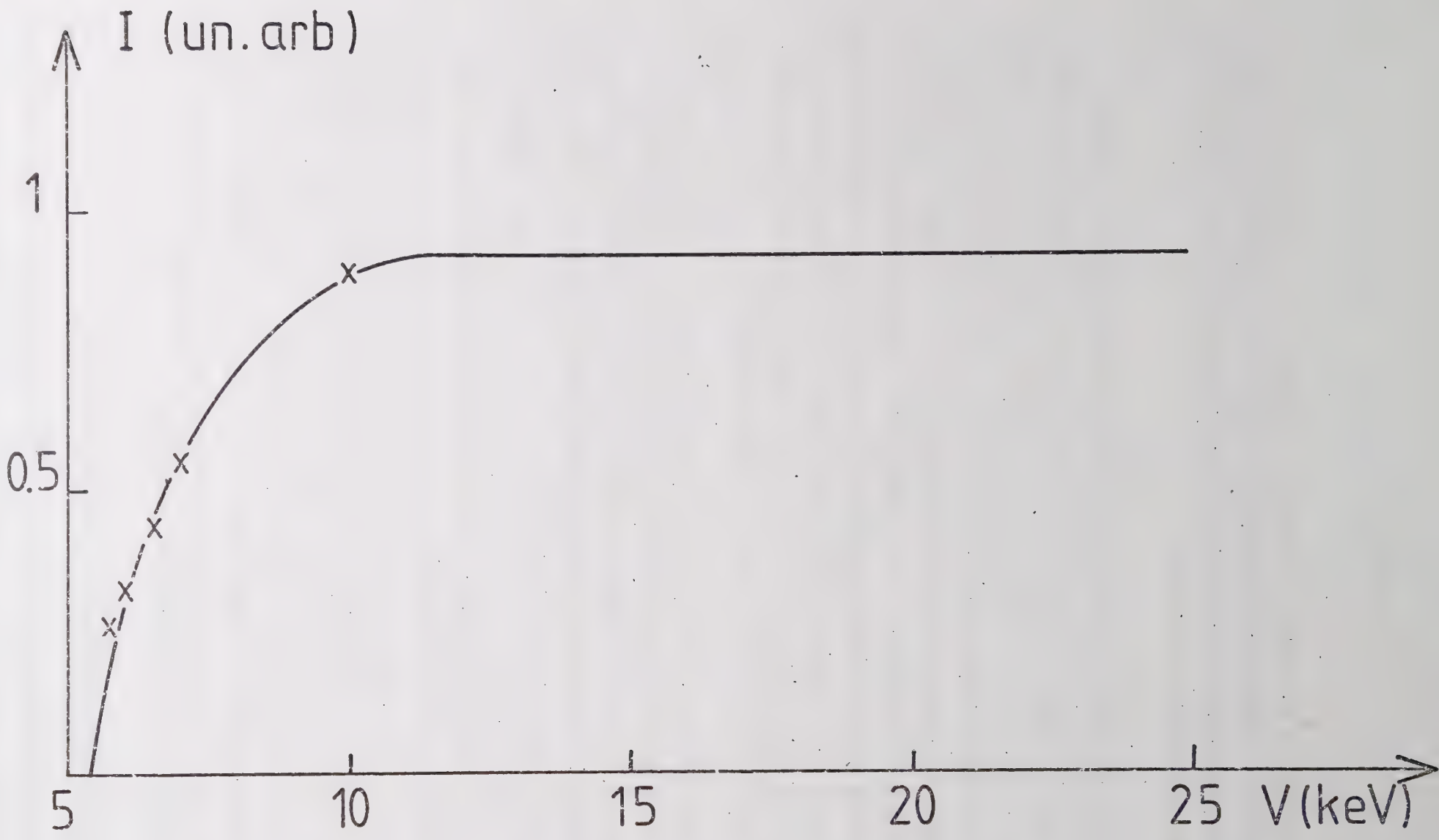


Figure III.1 : Intensité du satellite $K\alpha_{34}$ du titane accompagnant la raie principale $K\alpha_1$ en fonction de la tension du tube en kiloelectron volt. L'énergie de création du satellite est environ 540 eV, l'intensité atteint sa valeur asymptotique pour V ≃ 12 keV c'est à dire à une énergie au-dessus du seuil de l'ordre de 14 fois l'énergie d'excitation. La précision expérimentale est à peu près 100 eV. (Paratt 1936)

dans cette hypothèse se trouvent en bon accord avec les résultats des expériences de photoémission réalisées à des énergies de photon très grandes (par exemple ionisation en couche 1s du néon (867 eV) avec la raie K de l'Aluminium de 1,5 keV). Mais il est également possible de ne pas se placer si loin du seuil d'ionisation et de faire varier de façon continue l'énergie d'excitation du trou ; ceci a été fait par exemple par Parrat (1936) grâce au réglage continu de son tube à rayons X, ou par l'équipe de Carlson (1965-1970) grâce au rayonnement synchrotron de DESY. Ces auteurs ont étudié expérimentalement en fonction de l'énergie excitatrice, le rapport d'intensité entre le satellite et le pic principal. Un spectre typique est reproduit sur la figure III.1 : il représente ce rapport dans le cas d'une double ionisation du titane en couche L_{III} et en couche K. L'intensité du satellite est nulle (ou au moins très faible, la résolution expérimentale ne permettant pas de décider) au seuil de création du satellite à 5464 eV (énergie de la raie principale 4950 eV plus énergie du satellite à 514 eV) puis croit pour atteindre une valeur asymptotique à environ 11,5 keV du seuil, c'est à dire environ 14 fois l'énergie du satellite. Cette dépendance est très similaire à celle du premier pic de plasmon du Magnesium obtenue par Williams (1977). Sachenko et Burstev (1967) ont calculé l'intensité du satellite L associé au trou 1s dans l'Aluminium, dans un vrai modèle de shake-off où la transition est monopolaire, en fonction de l'énergie du photon excitateur. Ils ont utilisé, pour les fonctions d'ondes atomiques, des fonctions d'onde hydrogénoides écrantées, et, pour les fonctions d'onde du continuum, les solutions de l'équation de Schroedinger d'un électron dans le champ de l'atome ayant un trou profond. La valeur $h\nu$ de l'énergie du photon intervient par le biais de la loi de conservation de l'énergie : la somme des énergies cinétiques des deux électrons éjectés est égale à $h\nu$ plus la somme des énergies de liaison des deux trous :

$$E_1 + E_2 = h\nu + E_K + E_L \qquad \text{(III.2)}$$

Ces auteurs montrent alors que la probabilité d'éjecter le second électron est d'autant plus grande que celui-ci est envoyé plus près du niveau du vide (énergie minimum du shake-off) et que, d'autre part, la dépendance en $h\nu$ de l'intensité du satellite suite une loi semblable à celle observée expérimentalement : pour atteindre la valeur asymptotique, il faut s'éloigner du seuil de 8 à 10 fois l'énergie du shake-off.

Le calcul de Sachenko montre donc bien qu'il existe un domaine d'énergies excitatrices où, bien qu'il y ait suffisamment d'énergie disponible pour créer un shake, celui-ci a une probabilité faible ou nulle. Ce domaine représente la limite

adiabatique du processus où tout se passe comme si le trou n'était pas créé brutalement. Toutefois, ce calcul ne permet pas de comprendre quels sont les paramètres physiques qui définissent la largeur du domaine d'adiabaticité ; et comme il n'existe pas à notre connaissance d'autre étude théorique à ce sujet, nous nous bornerons à reproduire quelques idées qualitatives suggérées par S. Lundqvist (1978) et G. Wendin (1978) et à y adjoindre celles que notre étude de la relaxation extraatomique a pu faire naître.

La première question que l'on peut se poser concerne l'extension spatiale des fonctions d'onde du trou et du photoélectron au temps t = 0. En effet, ainsi que nous le démontrons dans l'appendice 2, pour qu'il existe un domaine d'adiabaticité du processus d'écrantage, il faut que les électrons concernés voient apparaître un dipole de moment nul à t = 0. Tant qu'il s'agissait des électrons de conduction, suffisamment externes à l'atome, on pouvait penser qu'ils n'étaient pas très sensibles au mauvais recouvrement éventuel des fonctions d'onde du trou et du photoélectron. Mais il n'en va plus de même quand on étudie la relaxation des électrons de coeur de l'atome. Dans une telle situation, l'intensité des pics de corrélation ne devrait pas s'annuler à leur seuil de création. Très qualitativement, les deux paramètres qui doivent jouer un rôle, sont (i) le caractère orbital du trou, qui détermine celui du photoélectron par le biais de la règle de sélection dipolaire et (ii) la profondeur du niveau du trou qui entraine un resserrement de sa fonction d'onde sur le noyau.

Le second point est lié au temps que mettent le trou et le photoélectron à se séparer. Ce temps a deux contributions : la première est évidente et est liée à la vitesse du photoélectron. La seconde est le retard dû à la traversée du potentiel atomique : elle s'exprime mathématiquement par la dérivée par rapport à l'énergie du déphasage δ_ℓ de la fonction d'onde du photoélectron de moment angulaire l . C'est ce second terme qui renferme des effets purement atomiques : il existe, en effet, dans certains atomes et pour des valeurs du moment orbital déterminées, des résonances dans le continuum (exemple résonance 4f du Barium, Wendin 1978) à travers lesquelles le déphasage varie très brusquement en fonction de l'énergie ; ceci introduit un retard à la propagation du photoélectron qui reste alors plus longtemps au voisinage de l'atome que ne le laisse supposer le simple examen de sa vitesse. L'existence de telles résonances du continuum dans un atome devrait se traduire par un élargissement du domaine d'adiabaticité du processus d'écrantage.

Si l'on considère toutes les excitations liées à la création d'un trou donné, et si l'on admet le critère selon lequel la largeur du domaine d'adiabaticité est proportionnelle à l'énergie du satellite considéré (8 à 10 fois selon Sachenko), il ressort que le premier satellite dont l'intensité doit décroître quand hν diminue est le satellite de plus grande énergie, puis le suivant.... jusqu'à ce qu'il ne reste plus que la raie élastique à sa position relaxée. C'est donc notre opinion que, pour chaque valeur de la vitesse v du photoélectron, on doit pouvoir calculer une fonction d'excitation $A(\omega, v)$ et établir une règle de somme du type :

$$\Delta E(v) = \int_0^\infty \omega . A(\omega, v)\, d\omega \qquad \text{(III.3)}$$

$\Delta E(v)$ représenterait la position du centre de gravité du spectre d'excitation et vaudrait ΔE_a pour v infinie (équation III.1) et zéro à vitesse nulle si le recouvrement des fonctions d'onde du trou et du photoélectron est bon, ou une valeur finie inférieure à ΔE_a dans l'hypothèse inverse. La gamme d'énergie où se ferait la variation importante de $\Delta E(v)$ serait liée au processus d'écrantage et à l'existence éventuelle de résonances du continuum pour l'atome considéré.

D/ Prédictions sur le comportement des électrons élastiques et conclusion :

Nous venons de voir que les excitations d'un atome consécutives à l'éjection d'un électron interne ont beaucoup de points de ressemblance avec celles existant dans un solide, au moins en ce qui concerne leurs aspects énergétiques ; mais au cours d'un processus de relaxation atomique, les longueurs d'écran sont plus petites que la longueur d'écran de Thomas Fermi à cause du caractère lié des électrons de l'atome ; de plus, même lorsque la relaxation atomique est réalisée, la charge globale de l'atome est égale à + e, puisque le système est fermé, tandis que les électrons de conduction sont capables d'apporter une charge supplémentaire - e pour assurer la neutralité. Les deux limites de l'écrantage sont donc les suivantes : (i) pas d'écrantage : une fois le photoélectron éjecté les autres électrons restent gelés dans leur configuration initiale ; (ii) écrantage total : les autres électrons réajustent leur répartition pour écranter localement le trou ; on peut alors éventuellement décrire cet état par l'approximation de coeur équivalent.

Par analogie avec l'écrantage extraatomique, il est donc possible d'affirmer que la limite non écrantée se produit lorsque le trou est créé avec une très grande énergie de photon, tandis que la limite d'écrantage statique, si elle existe doit être attendue près du seuil. Mais il serait intéressant de connaître

la gamme d'énergie dans laquelle se fait le passage d'une limite à l'autre. En effet, les théoriciens et les expérimentateurs d'E.X.A.F.S. (Lee et Beni 1977 par exemple) supposent que pour les énergies qui les intéressent, de 0 à 1 keV au-dessus du seuil, l'écrantage atomique est réalisé. Or, notre opinion est que tel n'est pas le cas et que le passage se fait exactement dans le même domaine d'énergie que celui de la relaxation extraatomique. Il suffit pour s'en convaincre de comparer les énergies de shake-up à celles des plasmons (typiquement $\omega_p \sim$ 5 à 20 eV ; les shake-up des couches externes ont des énergies comprises entre 10 et 40 eV pour le néon 1s ; il peut y avoir des shake-up de plus grande énergie, mais ainsi que l'a montré Aberg (1967) ils ont un poids beaucoup plus faible). D'autre part, l'intensité des pics de plasmons et de shake-up atteignent leur valeurs asymptotiques à des distances du seuil comparables. On peut donc prédire que, dans le cas de la relaxation atomique, le passage écranté-non écranté se fera dans les 1000 premiers eV au-dessus du seuil ; il doit d'autre part être possible de mettre en évidence un temps caractéristique t_o relié à l'inverse de l'énergie moyenne des shake-up, au bout duquel le photoélectron ressentira un potentiel écranté statiquement.

Il nous semble donc, en conclusion, qu'une étude de la relaxation atomique, axée sur le comportement des électrons élastiques, présenterait un intérêt tant théorique que pratique. Elle se heurterait toutefois à la difficulté de ne pouvoir être traitée séparément de la relaxation extraatomique, puisque les deux processus se déroulent dans les mêmes échelles de temps.

PARTIE II : QUELQUES PROBLEMES THEORIQUES LIES A L'E.X.A.F.S.

CHAPITRE IV : Introduction à l'E.X.A.F.S.

A/ Introduction :

Au-dessus des seuils caractéristiques d'absorption des atomes engagés dans une liaison chimique, la section efficace d'absorption optique présente un comportement non monotone en fonction de l'énergie du photon. En première analyse, lorsque l'atome photoexcité appartient à un solide ou à une molécule, on observe des oscillations qui peuvent s'étendre jusqu'à 1 keV au-dessus du seuil. C'est pourquoi, les premières interprétations dues à Kronig, les relient, dans le cas des solides à des maxima ou des minima de densité d'état correspondant aux bandes permises ou interdites (théorie à longue portée : Kronig 1931) et, dans le cas des molécules, à des effets de diffraction du photoélectron par les atomes voisins (théorie à courte portée : Kronig 1932). Après de longues controverses entre partisans de l'une ou l'autre théorie, une synthèse a été présentée par Stern (1974) trois ans après que Sayers (1971) ait démontré que cet effet pouvait être utilisé pour déterminer des distances entre atomes. Cette mise en évidence, qui suivait de peu le développement des sources de rayonnement synchrotron, a établi l'étude des oscillations de Kronig comme une technique puissante de détermination de structures locales, désormais appelée E.X.A.F.S. (Extended X Ray Absorption Fine Structure). Dans ce chapitre d'introduction, nous allons tout d'abord rappeler l'interprétation des oscillations de la section efficace ainsi que les approximations qui permettent d'en rendre compte sous une forme analytique simple, au paragraphe B. Puis nous décrirons, au paragraphe C, la méthode expérimentale d'extraction des distances et des nombres d'atomes voisins. Enfin, au paragraphe D, nous essaierons de faire le point des connaissances théoriques concernant les déphasages et les amplitudes d'E.X.A.F.S.

B/ Formulation simplifiée de l'E.X.A.F.S.

Les oscillations de la section efficace d'absorption optique au-dessus du seuil s'expliquent par l'interférence, sur le site de l'absorbeur (atome central), entre l'onde sortante associée au photoélectron et toutes les ondes diffusées par les atomes voisins. Si l'interférence est destructive, il y a abaissement relatif de la densité d'état locale dans l'état final de la transition,; si au contraite, elle est constructive, la densité d'état locale est renforcée. Or, selon la règle d'or de Fermi, la section efficace d'absorption est reliée à cette quantité

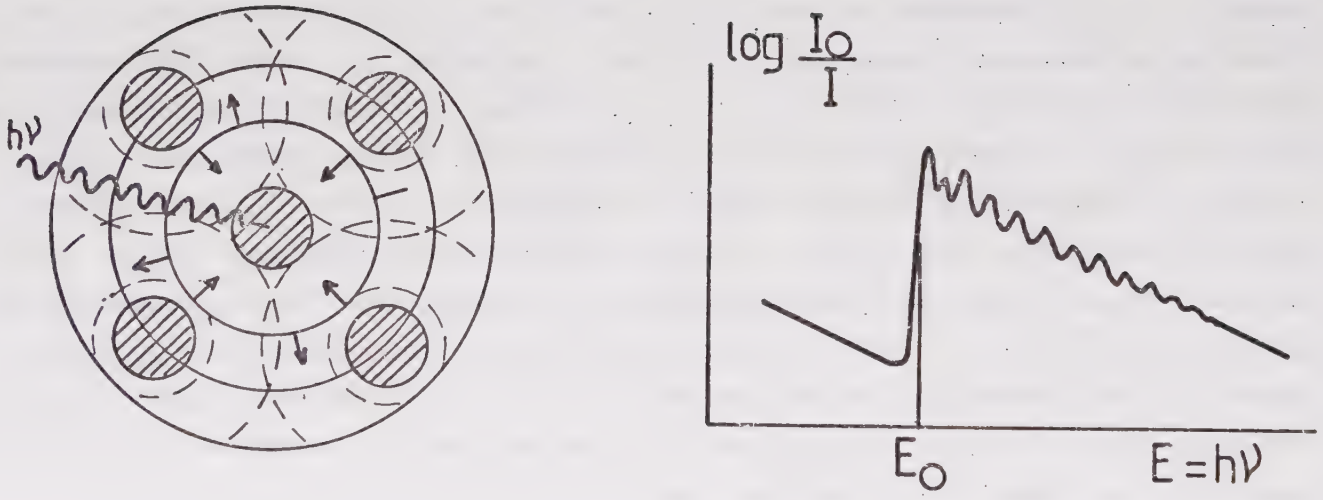


Figure IV.1 : Schématisation des oscillations de la section efficace au dessus d'un seuil d'absorption et visualisation de l'effet d'interférence entre l'onde électronique sortant de l'atome photoexcité et les ondes diffusées par les atomes voisins.

$$\mu \propto \sum_f |\langle i| \vec{a}\vec{\nabla}| f\rangle|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - h\nu) \qquad (VI,1)$$

où $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont les fonctions d'onde de l'état initial et final de la transition ; elles n'ont de recouvrement que sur le site de l'absorbeur en raison de la localisation du trou profond ; $\vec{a}.\vec{\nabla}$ est l'opérateur de couplage de la lumière au système électronique : nous supposerons toujours qu'il est possible d'utiliser l'approximation dipolaire de cet opérateur, qui conduit à la règle de sélection sur les moments angulaires des fonctions d'onde $|i\rangle$ et $|f\rangle$: $|\ell_i - \ell_f| = 1$

Qualitativement, la différence de phase entre l'onde sortante et l'onde diffusée par un atome à la distance R est de l'ordre de 2kR ; on comprend donc qu'il y ait une alternance de maxima et de minima, c'est à dire un comportement oscillant quand l'énergie cinétique du photoélectron augmente (fig. IV-1). Comme ce dernier peut se faire diffuser par tous les atomes entourant l'atome central, le signal total est composé d'une superposition compliquée de sinusoides dues chacune à une distance caractéristique.

Da manière quantitative, en nous inspirant du travail de Sayers (1971) et de Lee et Pendry (1975), nous rappelons en appendice 3 la manière dont s'établit la formule simplifiée de la section efficace d'absorption optique d'un atome entouré de couches de voisins de N_j atomes situés à la distance R_j, dans le cas général où un photon polarisé $\vec{\varepsilon}$ d'énergie $h\nu$ crée un trou de moment orbital ℓ_o. Quand $\ell_o = 0$ et pour de la lumière non polarisée, le résultat devient :

$$\mu = \mu_o(1 + \chi(k))$$

$$\chi(k) = -\sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} A_j(k) \sin(2kR_j + \phi_j(k)) e^{-\frac{2R_j}{\lambda(k)}} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \qquad (IV.2)$$

μ_o est la section efficace d'absorption de l'atome seul dans l'espace ; $\lambda(k)$ est le libre parcours moyen du photoélectron et σ_j^2 l'écart quadratique moyen de la distribution des distances R_j. L'amplitude des oscillations à la fréquence R_j dépend de l'amplitude de rétrodiffusion de l'atome j $A_j(k) = |f(\pi)|$ où :

$$f(\pi) = \sum_\ell (2\ell+1)(-1)^\ell \left(\frac{e^{2i\delta_\ell} - 1}{2ik}\right) = A_j(k)\, e^{i\theta_j(k)} \qquad (IV.3)$$

La phase des oscillations est $2kR_j + \phi_j(k)$: elle s'interprète qualitativement comme la phase totale de la fonction d'onde d'un photoélectron qui irait jusqu'à l'atome j (phase $kR_j + \delta_1$), se ferait rétrodiffuser (phase $\theta_j(k) = \arg f(\pi)$) puis reviendrait à l'atome central (phase $kR_j + \delta_1$). Ce raisonnement simple montre que $\phi_j(k)$

vaut :

$$\phi_j(k) = 2\delta_1 + \theta_j(k) \qquad (IV,4)$$

sa valeur dépend à la fois de la structure électronique de l'atome central et de celle de l'atome rétrodiffusant j.

L'expression simplifiée de $\chi(k)$ (eq. IV,2) s'obtient en faisant les approximations suivantes :

1) Le potentiel de l'atome central doit avoir la symétrie sphérique pour qu'il soit possible de faire un développement de la fonction d'onde du photoélectron en composantes de moment angulaire l. Ceci n'est pas nécessairement réalisé dans des matériaux très anisotropes ou contenant des liaisons covalentes très orientées, comme par exemple, la plupart des semiconducteurs ou la phase α du gallium. Toutefois la non-sphéricité du potentiel doit jouer un rôle de moins en moins important au fur et à mesure où la vitesse du photoélectron augmente.

2) Tous les effets de diffusion multiple sont négligés. Ceci sousentend que l'énergie cinétique du photoélectron est suffisamment grande pour que le potentiel cristallin soit une petite perturbation que l'on traite au premier ordre. Il faut d'autre part que l'onde associée au photoélectron ne soit pas déformée de manière critique sur son chemin entre l'atome central et le voisin considéré par l'interposition d'un autre atome (exemple : effet d'ombre sur la quatrième couche des cristaux fcc, Ashley et Doniach 1975)

3) On représente d'autre part l'onde sphérique, solution du potentiel de l'atome central, par une onde plane au voisinage de l'atome retrodiffusant. Le changement de phase de la fonction d'onde apporté par cette approximation a été évalué par Lee et Pendry (1975) : il vaut environ $k\,|f(\pi)|^2/R_j$. Il est donc d'autant plus faible que le photoélectron est plus rapide, que l'atome voisin est plus petit et que la distance R_j est plus grande.

4) L'équation IV.2 suppose encore que seuls les photoélectrons élastiques contribuent à l'E.X.A.F.S. et qu'il y a complète incohérence de phase entre électrons élastiques et inélastiques ; dans le cas d'excitations bien définies telles que les plasmons ou les excitations atomiques, ceci n'est pas nécessairement vrai. De plus, la réduction d'amplitude de la fonction d'onde ne s'exprime par un facteur du type $e^{-r/\lambda}$ que si les pertes donnent lieu à une partie imaginaire du potentiel qui soit à

la fois uniforme dans l'espace (c'est à dire indépendante de r) et petite ($k^2 \gg ImV$). Nous montrerons au chapitre prochain que ce n'est pas le cas en ce qui concerne les plasmons.

C/ Méthode expérimentale de détermination des distances et des nombres de coordinance.:

Le rapide développement de l'E.X.A.F.S. est dû principalement à Sayers (1971) qui a montré que la transformée de Fourier en k du signal est une fonction de la distance F(r) qui présente des pics bien définis à chaque fois que r est égal à $2R_j$. De manière plus précise, la technique de traitement du signal (soustraction du fond continu, choix de la fenêtre d'intégration, forme de cette fenêtre...) ainsi que l'existence de la phase $\phi_j(k)$ dans l'expression de la sinusoïde $\sin(2kR_j + \phi_j(k))$ font que les pics ne sont pas situés strictement à $2R_j$ mais à une distance légèrement inférieure. En conséquence, au lieu de déterminer les distances caractéristiques R_j à partir de la position des pics de F(r), on obtient un résultat plus précis en filtrant sur F(r) les contributions de chaque couche (ce qui est possible en généralement au moins pour les deux ou trois premières couches) et en effectuant une transformée de Fourier inverse. Le résultat est alors comparé à la formule théorique :

$$\chi_j(k) = -\frac{N_j}{kR_j^2} A_j(k) \sin(2kR_j + 2\delta_1 + \theta_j(k)) e^{-\frac{2R_j}{\lambda}} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \qquad (IV.5)$$

1) Détermination expérimentale des déphasages :

Par son caractère de phénomène d'interférence, l'E.X.A.F.S. est une des rares expériences qui permettent d'accéder à la connaissance de la phase de la fonction d'onde électronique. Cette phase contient deux sortes de facteurs : l'un purement géométrique $2kR_j$, et l'autre purement électronique $2\delta_1 + \theta_j(k)$; comme nous le verrons par la suite, ce dernier dépend également de la distance R_j lorsque le potentiel de l'atome central est coulombien ou lorsque l'on tient compte de la courbure des ondes associées au photoélectron (cf § D). Dans un système dans lequel les distances caractéristiques R_j sont connues, il est possible d'obtenir la valeur de la phase totale $\phi_j(k)$ aux points k_m où la sinusoïde s'annule, grâce à la relation :

$$2k_m R_j + 2\delta_1(k_m) + \theta_j(k_m) = m\pi \qquad (IV.6)$$

et de comparer avec différents modèles théoriques. Il faut remarquer qu'il n'y a aucun moyen de séparer expérimentalement la contribution $2\delta_1$ de l'atome central de celle de l'atome rétrodiffusant $\theta_j(k)$. De plus, tous les déphasages varient

approximativement en 1/k à haute énergie, limite où l'approximation de Born est applicable ; ils ne sont donc pas très sensibles à la forme exacte des potentiels électroniques ; ceci n'est plus vrai à plus basse énergie où nous pourrons espérer tester notre modèle d'écrantage extraatomique.

2) Détermination expérimentale des distances. :

Dans un système où les distances R_j sont inconnues, il faut posséder des tables de déphasages (Teo et Lee 1979) pour résoudre l'équation IV.6. A chaque annulation de la fonction sinus, on obtient une valeur $R_j(k_m)$ qui doit être constante si les déphasages sont exacts. Ceci n'est en général pas réalisé car la connaissance exacte de la structure électronique ne va jamais de pair avec une ignorance des distances caractéristiques. Toutefois, un simple raisonnement d'ordre de grandeur montre que, quel que soit le déphasage raisonnable choisi, l'erreur sur R_j ne dépasse pas 0,01 Å, ce qui fait de l'E.X.A.F.S. une technique très puissante : en effet, lorsque les oscillations de la section efficace d'absorption s'étendent loin au-dessus du seuil ($\gtrsim$ 500 eV), $2kR_j$ représente plus de 80 % de la phase totale ; on réduit d'autre part les incertitudes sur $\phi_j(k)$ en laissant le zéro d'énergie libre de varier de quelques eV. La justification de cette procédure est double : (i) tout d'abord, le seuil d'absorption n'est pas toujours facile à repérer exactement ; (ii) d'autre part, comme $\phi_j(k)$ varie de façon monotone à haute énergie quel que soit le potentiel choisi, il est possible de compenser grossièrement une erreur sur le déphasage par une transition du seuil d'énergie. Il ne reste plus ensuite que des petits effets de distorsion des déphasages qui jouent pour moins de 1 % sur la phase totale et qui entraînent des erreurs sur R_j inférieures à 0,01 Å. Le raisonnement que nous venons de tenir n'est valable que si le spectre E.X.A.F.S. présente de nombreuses oscillations au-dessus du seuil ; dans la partie basse énergie du spectre, les erreurs deviennent beaucoup plus critiques comme nous le verrons au chapitre suivant.

3) Détermination expérimentale du nombre d'atomes voisins :

La détermination du nombre d'atomes voisins N_j est beaucoup plus compliquée que celle des distances. En effet, un certain nombre d'effets parasites purement expérimentaux contribuent à réduire l'amplitude des oscillations : citons par exemple l'existence d'harmoniques dans le faisceau de lumière, les inhomogénéités de l'échantillon, ou même la possibilité d'altération chimique de l'échantillon durant l'irradiation. De plus, même lorsque l'on réussit à s'affranchir de ces problèmes, il reste le fait que l'on connaît mal théoriquement les processus qui influent sur l'amplitude (cf paragraphe D) et que l'on ne peut en aucune manière compenser

cette ignorance par un déplacement du zéro d'énergie comme pour les déphasages.

On a donc recours la plupart du temps à une méthode comparative entre deux composés voisins, dont l'un A est connu et l'autre B est celui que l'on cherche à étudier. Après avoir fait la procédure de transformée de Fourier et le filtrage pour ces deux composés, on détermine la dépendance en vecteurs d'onde de l'amplitude $A(k)$ des oscillations pour une couche donnée. Si les structures électroniques sont voisines (exemple molécule d'AgI ou iode adsorbé sur une surface d'argent, Citrin 1978), le logarithme du rapport des amplitudes A_A et A_B prend la forme simple suivante :

$$\text{Log}\,\frac{A_B}{A_A} \# \text{Log}\,\frac{N_B R_A^2}{N_A R_B^2} - 2(\sigma_B^2 - \sigma_A^2)k^2 \qquad \text{(IV.7)}$$

dans laquelle il est admis que les facteurs de rétrodiffusion sont les mêmes, et que la différence des distances $R_B - R_A$ est très inférieure au libre parcours moyen des électrons. L'extrapolation de la droite $\text{Log}\,\frac{A_B}{A_A} = f(k^2)$ au point $k = 0$ donne la valeur de $\text{Log}\,\frac{N_B R_A^2}{N_A R_B^2}$ et permet donc de déterminer N_B.

Cette méthode est utilisable lorsque la couche de voisins considérée est homogène. Lorsqu'il n'en est plus ainsi , par exemple dans les composés anisotropes, on peut essayer de discriminer différentes sortes de voisins dans différentes directions en jouant sur la polarisation de la lumière (cf appendice 3). Dans d'autres cas où l'inhomogénéité est due au désordre, il faut avoir recours à plusieurs composés connus de concentration voisine de celle étudiée.

D/ Connaissance théorique des déphasages et des amplitudes d'E.X.A.F.S.

Nous allons essayer, dans ce paragraphe, de récapituler divers phénomènes physiques qui contribuent à la phase et à l'amplitude de l'E.X.A.F.S. Bien que n'étant pas exhaustive, cette liste regroupe les points principaux que nous avons dû considérer dans la comparaison des déphasages théoriques et expérimentaux ainsi que dans la discussion de l'E.X.A.F.S. de surface au chapitre VI.

1) Effets liés à la diffusion par les voisins:

Ces effets se classent en plusieurs catégories selon les distances étudiées et l'énergie cinétique du photoélectron : ces deux quantités obéissent à une relation de conjugaison, les petites distances contribuant plus à haute énergie et vice versa.

- grandes distances : lorsque l'on souhaite déterminer la distance d'une couche de voisins assez éloignée de l'atome central, la théorie de la diffusion simple ne suffit plus car pour une même longueur parcourue par le photoélectron, il y a compétition entre l'aller et le retour directs et des chemins plus compliqués faisant intervenir d'autres atomes. Dans un premier souci d'amélioration Lee et Pendry (1975) ont étudié des parcours à trois atomes , mais la vraie solution consiste à réaliser un calcul de diffusion multiple complet, comme l'ont fait Ashley et Doniach (1975) pour la diffusion s ou plus récemment Pendry (1980). Un renseignement intéressant serait fourni par le filtrage de la transformée de Fourier du spectre théorique, qui permettrait d'étudier les corrections d'amplitude et de phase apportées par la diffusion multiple par rapport à la diffusion simple pour chaque couche de voisins, en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron. Ces corrections doivent être maximales aux grandes distances et aux petites énergies, mais il n'est pas évident qu'il ne faille pas en tenir compte également lorsque l'on veut déterminer la distance des premiers voisins.

- courtes distances : comme cela a été mentionné en appendice 3, il n'est possible de décrire la diffusion simple par le facteur de rétrodiffusion $f(\pi)$ que si l'on néglige la courbure de l'onde électronique au voisinage de l'atome voisin. Lorsque le photoélectron n'est pas très rapide ou lorsque les atomes sont gros, cette approximation n'est pas valable et un calcul complet conduit à une formule d'E.X.A.F.S. similaire à IV.2 où apparaissent une amplitude $A_{eff}(k, R_j)$ et une phase $\delta_{eff}(k, R_j)$ effectives qui dépendent de la distance R_j et tendent asymptotiquement vers $|f(\pi)|$ et arg $f(\pi)$ quand $R_j \to \infty$. La correction sur la phase est importante et peut atteindre un radian à $k \simeq 5$ Å^{-1} (100 eV) pour les premiers voisins. L'amplitude est réduite à basse énergie et son maximum est déplacé.

- très courtes distances : divers auteurs (Holland 1978, Manson 1980) ont montré que la section efficace d'absorption optique d'un atome isolé peut également présenter des oscillations au-dessus d'un seuil, dues à la diffusion du photoélectron par les couches électroniques externes denses de l'atome (exemple, les couches d dans le cuivre et le xenon). Les oscillations semblent s'étendre largement au-dessus du seuil, mais, à notre avis, les causes d'amortissement (vibrations de la couche, pertes d'énergie du photoélectron...) ont été oubliées dans ces études. La procédure de filtrage généralement utilisée lors de la détermination de la distance des premiers voisins, devrait supprimer le pic de la fonction F(r) dû à cet effet, qui est situé environ à R_1 (deux fois la moitié de la distance des premiers voisins). Ces nouvelles oscillations peuvent également rendre difficile la soustraction du fond dit continu que représente la section efficace d'absorption atomique.

Potentiel de l'atome diffuseur : nous soulevons ici un problème qui n'a encore jamais été mentionné à notre connaissance. Les déphasages utilisés pour calculer les facteurs de diffusion, sont toujours ceux de l'atome diffuseur non perturbé. Or, nous estimons que pendant le temps où le trou n'a pas encore été écranté par les électrons de conduction, les couches électroniques de l'atome diffuseur doivent se déformer dans la direction du trou, rendant le potentiel non sphérique et dépendant du temps.

2) Anharmonicité du potentiel cristallin :

Lorsque la répartition des distances aux atomes voisins n'est pas une gaussienne, en raison du caractère anharmonique du potentiel (quand il y a du désordre par exemple), la réduction d'amplitude des oscillations n'est pas simplement $e^{-2\sigma^2 k^2}$ (Eisenberger et Brown 1979):il faut rajouter un facteur de phase dans la sinusoïde dépendant de la température et une correction d'amplitude au Debye Waller. Ce facteur de phase semble avoir été mis en évidence par Badiali et al. (1980) dans l'étude de la phase β très anisotrope du gallium.

3) Temps de vie du trou profond ou non monochromaticité du rayonnement X

La formule IV.2 de l'E.X.A.F.S. suppose, pour qu'il y ait interférence possible, que le temps de vie du trou profond soit supérieur au temps d'aller et retour du photoélectron. Il est généralement admis que la possibilité de désexcitation du trou a pour effet de rajouter un facteur d'amplitude de forme similaire à celui du libre parcours moyen (par exemple Stern 1980). Nous montrons en appendice 4 que la convolution du spectre E.X.A.F.S. avec une lorentzienne de largeur égale à celle du trou permet de retrouver ce résultat pour l'amplitude ; mais elle fait apparaître de plus une contribution à la phase. Une attention particulière devrait être portée à ce point dès que l'on photoexcite des couches profondes d'atomes lourds. De plus, si le monochromateur utilisé dans l'expérience, ne sélectionne pas une bande de fréquences $\Delta\hbar\omega$ infiniment fine, on peut s'attendre à un effet du même ordre que celui du temps de vie du trou, les deux rendant en effet l'énergie du photoélectron mal définie.

4) Effet de la relaxation atomique :

Lee et al. (Beni 1976, Lee 1977, Teo 1979) ont élaboré une méthode de calcul des potentiels et des déphasages d'E.X.A.F.S. qui tient compte de certains effets de relaxation atomique. La tabulation des phases $2\delta_l$ et θ_j effectuée pour tous les éléments du tableau périodique, représente la source de déphasage la plus largement utilisée par les expérimentateurs, en raison de son succès pour les

éléments lourds. Les potentiels sont calculés à partir de la méthode de la fonctionnelle de la densité locale, qui est d'autant meilleure que le nombre d'électrons de l'atome est plus grand.

- écrantage du photoélectron : la partie permanente du potentiel créé par le nuage d'écrantage du photoélectron est calculée en fonction de l'énergie cinétique de celui-ci ; elle est complexe puisque les pertes d'énergie du photoélectron sont tenues en compte. Il manque cependant tout ce qui est lié à la création brutale du photoélectron dans l'atome central. Pour l'atome retrodiffusant, les tables donnent $A_j(k)$ et $\theta_j(k)$; pour l'atome central elles donnent uniquement Ré $2\delta_1$; il aurait été précieux de connaître la partie imaginaire du déphasage Im $2\delta_1(k)$, c'est à dire le facteur de réduction d'amplitude $e^{-2Im\delta_1}$ lié aux pertes permanentes dans l'atome central.

- écrantage du trou : le trou est supposé écranté statiquement par les électrons de coeur de l'atome et l'approximation de coeur équivalent est utilisée dans le calcul du potentiel. Tous les processus transitoires sont omis.
Il faut citer le travail de Rehr (1978) qui a évalué l'effet, sur l'amplitude de l'E.X.A.F.S., des excitations atomiques transitoires. Dans le cadre de l'approximation soudaine, il trouve une réduction d'amplitude de l'ordre de 0,75 pour la molécule de Brome. A notre avis, l'étude de la relaxation atomique est encore trop incomplète pour que l'on puisse tenter de comparer des amplitudes théoriques et expérimentales.

5) Effet de la relaxation extraatomique :

C'est un problème qui n'est en général pas traité de manière cohérente car, dans l'expression de l'amplitude $e^{-2R/\lambda}$, le libre parcours moyen rend compte des pertes permanentes subies par le photoélectron, tandis que les déphasages sont calculés en omettant tout effet d'écrantage extraatomique : le potentiel de l'atome central est donc coulombien à grande distance. Une tentative pour introduire l'écrantage permanent du photoélectron dans le calcul des déphasages a été faite par Lee (1975) : il a montré que l'effet est particulièrement important dans la partie basse énergie du spectre. Le chapitre suivant a pour objet d'appliquer le modèle d'écrantage développé aux chapitres I et II au calcul des déphasages de l'atome central.

CHAPITRE V : Ecrantage extraatomique en E.X.A.F.S.

Il ressort de la description faite au chapitre précédent que la phase des oscillations d'E.X.A.F.S. dépend de la structure électronique du système considéré par l'intermédiaire du facteur : $\phi(k) = 2\delta_1 + \theta_j$. En particulier, le déphasage δ_1 est fonction de l'état d'écrantage de l'atome central après l'absorption du photon X ; il dépend également de la distance étudiée tant que le potentiel de l'atome central a un caractère coulombien à grande distance. Dans les paragraphes A et B, nous montrons qu'il est possible d'appliquer à l'E.X.A.F.S. le modèle d'écrantage dynamique qui a fait l'objet des deux premiers chapitres. Au paragraphe C, nous discutons le problème de la transférabilité des déphasages entre composés de nature chimique différente. Enfin, au paragraphe D, nous calculons la contribution des processus transitoires d'écrantage à l'amplitude des oscillations d'E.X.A.F.S. (Noguera 1980).

A/ Application du modèle d'écrantage dynamique à l'E.X.A.F.S. :

Dans la première partie de ce travail, nous avons montré que, compte tenu d'un certain nombre d'hypothèses, il est possible de réduire le problème de l'écrantage d'un dipole, qui est essentiellement un problème à N corps, à la détermination d'un potentiel à la fois complexe et dépendant du temps agissant sur le photoélectron. Avant de pouvoir utiliser ce potentiel pour calculer des déphasages, il nous faut réfléchir aux deux problèmes suivants :

1) Description du photoélectron en E.X.A.F.S. :

Lorsque l'on considère un processus d'absorption X, il n'est pas possible de décrire la densité de charge associée au photoélectron par la fonction $\delta(\vec{r} - \vec{v}t)$: il faut tenir compte de la probabilité de diffusion de cette particule par les autres atomes du cristal. En effet, chaque onde $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ donne naissance à une onde diffusée sphérique centrée sur le site de chaque voisin à la distance $\vec{R}_j$

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} + e^{i\vec{k}\vec{R}_j} f(\theta) \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{R}_j|}}{|\vec{r}-\vec{R}_j|} \qquad (V.1)$$

Le facteur de diffusion complexe $f(\theta)$, qui dépend de l'angle θ entre $\vec{k}$ et $\vec{r}$ est relié aux déphasages δ_ℓ du potentiel diffuseur, et aux polynomes de Legendre $P_\ell(\cos\theta)$ par :

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{\ell} (2\ell+1) \left(\frac{e^{2i\delta_\ell}-1}{2i}\right) P_\ell(\cos\theta) \qquad (V.2)$$

Cette fonction décroit à grande énergie cinétique du photoélectron, et ceci d'autant plus vite que l'atome diffuseur est plus léger. La partie diffusée de la fonction d'onde $\psi(r)$ interfère avec l'onde sortant de l'atome photoexcité, ce qui donne lieu aux oscillations d'E.X.A.F.S. Mais cette partie diffusée contribue également à la densité de charge associée au photoélectron, qui entre dans le calcul du potentiel $V(\vec{r}, t)$ de l'état final de la transition optique. Cette densité de charge semiclassique associée à la fonction d'onde $\psi(r)$ est obtenue par construction d'un paquet d'ondes de probabilité très piquée sur la valeur k_o du vecteur d'onde classique (Messiah 1962). Trois termes apparaissent : le premier est $\delta(\vec{r} - \vec{v}t)$ densité de charge associée à l'onde incidente ; le second est la densité de charge contenue dans l'onde diffusée, proportionnelle à $|f(\theta)|^2$; le troisième est un terme d'interférence quantique entre les deux premiers, dont l'ordre de grandeur est $f(\theta)$. Lorsque la transition optique a lieu dans le domaine d'énergie de l'E.X.A.F.S. ($E > 50eV$ au-dessus du seuil), $f(\theta)/R$ peut être considéré comme une petite quantité car $f(\theta)$ décroit avec l'énergie cinétique du photoélectron ; c'est pourquoi, nous négligerons les deux termes en $f(\theta)$ et $|f(\theta)|^2$. Ainsi au premier ordre d'approximation la densité de charge initiale en E.X.A.F.S. utilisée pour calculer le potentiel de l'atome central est la même qu'en photoémission soit $n_o(\vec{r}, t) = e\left(\delta(\vec{r}) - \delta(\vec{r}-\vec{v}t)\right)\theta(t)$.

Le problème fondamental qui est à la base de cette discussion est de savoir si l'on peut dissocier le processus d'écrantage du processus de diffusion du photoélectron, ou s'il faut les traiter de manière globale. Ici, nous avons choisi la première solution qui est la plus simple. Cependant, nous avons vu au chapitre II que pour la plupart des photoélectrons concernés dans les expériences d'E.X.A.F.S. et de photoémission X, les processus transitoires d'écrantages ne sont pas achevés ($\alpha \neq 0$) au moment où le photoélectron arrive près de l'atome voisin, par conséquent les deux processus doivent interférer. La prolongation logique de notre travail devra donc aller dans ce sens, dès que la comparaison entre la théorie et l'expérience en sera à un stade plus avancé.

2) Utilisation de la règle d'or de Fermi :

Le second problème consiste à trouver l'expression de la section efficace d'absorption optique lorsque l'état final est décrit par un potentiel dépendant du temps. Nous démontrons dans l'appendice 5 que, si ce potentiel est hermitique, la section efficace s'écrit sous la forme suivante :

$$\sigma \propto \langle i \mid h\ \mathrm{Im}\ G_f(\vec{r}, \vec{r}', \omega)\ h^+ \mid i \rangle \qquad (V.3)$$

où $G_f(\vec{r},\vec{r}',\omega)$ est la transformée de Fourier de la fonction de Green de l'état final pour la valeur de $\omega = (h\nu + E_i)/\hbar$

$$G_f(\vec{r}, \vec{r}',t,t') = \sum_n \psi_n(\vec{r},t)\ \psi_n^*(\vec{r}',t')\ \theta(t-t')$$
$$G_f(\vec{r},\vec{r}',\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d(t-t')\ e^{i\omega(t-t')}\ G_f(\vec{r},\vec{r}', t, t') \qquad (V.4)$$

N.B. : Remarquons que si le potentiel de l'état final ne dépend pas du temps, les fonctions d'onde se factorisent de la manière habituelle en une portion spatiale multipliée par le facteur temporel $e^{-iE_n t/\hbar}$. La transformée de Fourier de $G_f(\vec{r}\ \vec{r}'\ t\ t')$ devient :

$$\mathrm{Im}\ G_f(\vec{r},\vec{r}',\omega) = \sum_n |n\rangle\ \delta(E_n - E_i - h\nu) \langle n| \qquad (V.5)$$

ce qui, par introduction dans l'équation (V.3) permet de retrouver la forme de la règle d'or de Fermi.

Nous avons d'autre part admis que les contributions à $\mathrm{Im}\ G_f(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ de l'atome central et de la diffusion par les voisins sont séparables comme dans l'expression simplifiée de l'E.X.A.F.S. (équation IV.2)

$$\mathrm{Im}\ G_f(\vec{r}, \vec{r}',\omega) = \sum_L R_L(\vec{r})\ R_L^*(\vec{r}')(1 + \chi(k)) \qquad (V.6)$$

où $R_L(\vec{r})$ est la fonction d'onde propre de l'équation de Schroedinger pour l'énergie $\omega = \hbar^2 k^2/2m$; dans notre hypothèse $\chi(k)$ est la fonction d'E.X.A.F.S. dans laquelle il faut prendre le potentiel pour le premier déphasage au temps $t = r/v$ (défini par la trajectoire de l'électron qui part) et le potentiel pour le second déphasage au temps $t' = \frac{2R-r}{v}$ (correspondant à la trajectoire de l'électron qui revient vers l'atome central). Ceci nous est dicté par l'idée intuitive que nous avons du processus, mais il ne nous a pas été possible de justifier cette hypothèse. Comme nous l'avons déjà signalé au paragraphe précédent, ceci vient de ce que nous ne traitons pas l'écrantage et la diffusion de manière simultanée. Nous pensons cependant que notre schéma rend compte de manière qualitativement correcte des modifications des déphasages apportées par l'écrantage extraatomique.

B/ Calcul des déphasages d'E.X.A.F.S. :

1) Forme générale du potentiel :

Dans la première partie de cette thèse, nous avons calculé le potentiel $V(\vec{r}, t)$ en utilisant l'approximation de Thomas Fermi pour la constante diélectrique statique $\varepsilon(q, 0)$. Nous avons démontré que sa partie réelle est égale à :

$$Ré\ V(r, t) = - e^2 \frac{e^{-\lambda r}}{r} + V_{XC} - e^2 \left(\frac{1 - e^{-\lambda r}}{r} \right) . \alpha(r, t) \qquad (V.7)$$

Les deux premiers termes sont les potentiels permanents d'écrantage du trou et du photoélectron ; le troisième correspond aux processus transitoires. Nous généralisons l'équation V.7 sous la forme ci-dessous, où $V_{ecr}(r)$ et $V_i(r)$ se réfèrent respectivement au potentiel de l'atome central écranté statiquement et non écranté (ionique) :

$$Ré\ V(r,t) = V_{ecr}(r) + V_{XC} + \alpha(r, t)(V_i(r) - V_{ecr}(r)) \qquad (V.8)$$

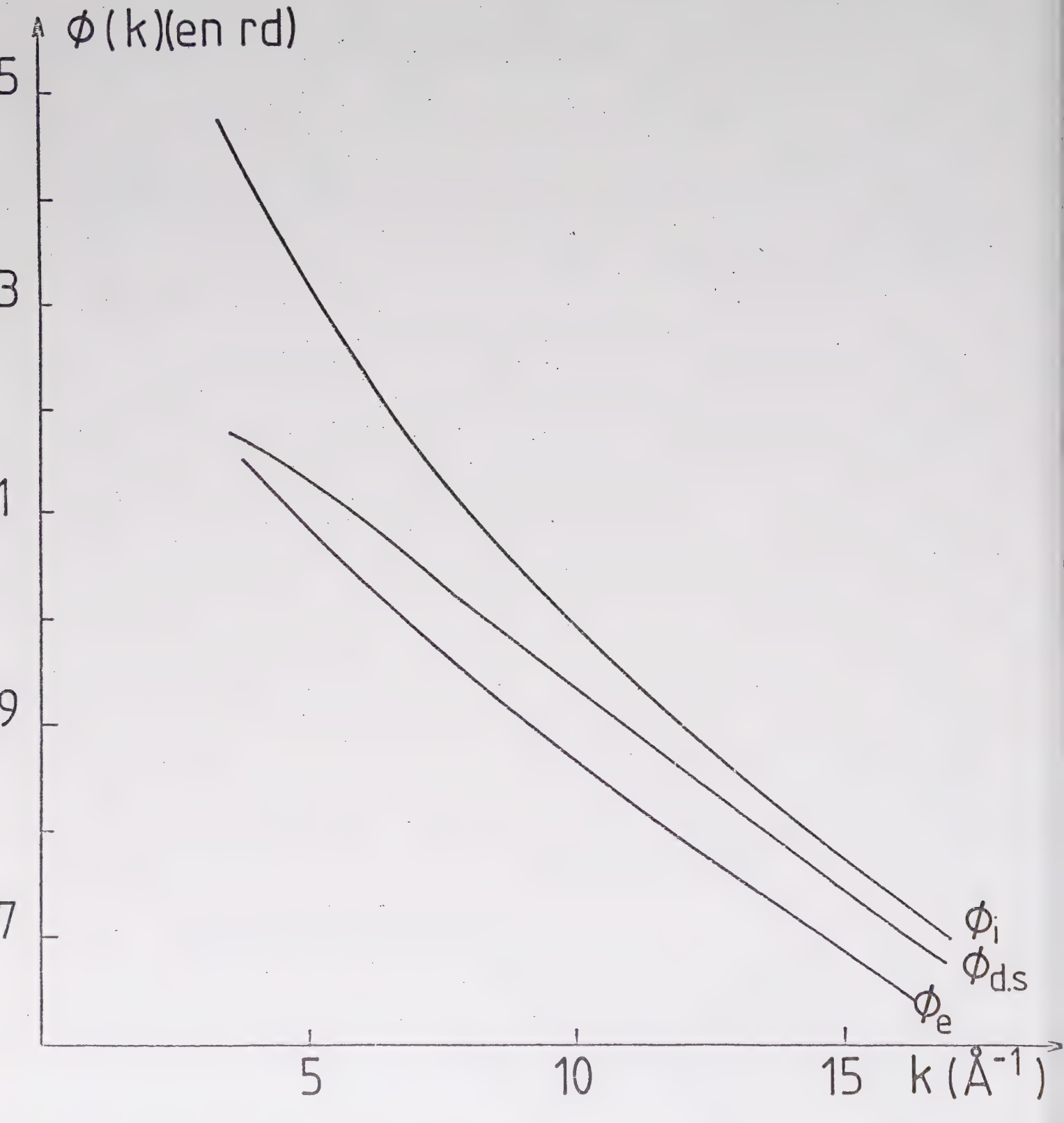
Nous pensons que dans un traitement plus élaboré $\alpha(\vec{r}, t)$ doit conserver essentiellement le même genre de dépendance en r et t que celui donné par le calcul de Thomas Fermi ; c'est donc cette forme que nous avons gardée.

Cette généralisation sous entend (i) que l'extension spatiale du trou et du photoélectron sont semblables, ce qui semble raisonnable pour l'électron qui part tant qu'il n'est pas trop éloigné de l'atome central, et (ii) que les électrons de conduction peuvent pénétrer librement dans l'atome central, ce qui est plus discutable. Le premier déphasage δ_1 est alors calculé en intégrant de r = 0 à r = R l'équation de Schroedinger pour le potentiel V(r, t = r/v) et le second pour le potentiel $V(r, t = \frac{2R-r}{v})$ où R est la distance du voisin considéré. Nous négligerons les retards subis par l'électron lors de sa traversée des potentiels atomiques, qui donnent des corrections de quelques pour cents. La partie imaginaire du potentiel est conservée sous sa forme analytique donnée au chapitre II.

2) Potentiels numériques utilisés :

Nous avons appliqué notre modèle au cas de l'aluminium qui a des plasmons bien définis et dont les électrons de conduction sont des électrons presque libres. Dans le cadre de l'approximation de coeur équivalent pour la relaxation atomique, les potentiels $V_{ecr}(r)$ et $V_i(r)$ sont ceux d'un atome de silicium et d'un ion Si^+

Figure V.1 : Déphasage d'ordre 1 [illegible] en fonction du vecteur d'onde du photoélectron en $\AA^{-1}$. ϕ_i, ϕ_{ds} et ϕ_e sont calculées respectivement en supposant l'atome central ionique, écranté de manière dynamique ou neutre.



disposés dans une matrice d'aluminium. L'équipe d'I.B.M. de Yorktown Heights (A. F. Williams et D. W. Jepsen) nous a fourni des potentiels de type Hartree Fock Slater self consistents calculés par la méthode de la fonctionnelle de la densité locale. Ces potentiels tiennent compte de l'échange et des corrélations atomiques et extraatomiques dans la limite d'énergie cinétique nulle. Ils en surestiment donc la valeur. Nous avons introduit une correction dépendant de l'énergie cinétique du photoélectron pour le potentiel d'échange et corrélation extraatomique, en utilisant la loi analytique que nous suggérait notre calcul en Thomas Fermi et la comparaison de nos résultats avec ceux de Lundqvist (cf chapitre II).

$$V_{XC} = V_{XC}(k = 2k_F) \frac{\omega_p}{\lambda v} \operatorname{arctg} \frac{\lambda v}{\omega_p} \qquad (V.9)$$

Il aurait été intéressant, au moment de la comparaison avec les déphasages expérimentaux, de disposer des potentiels calculés par Lee et al. qui tiennent compte correctement de l'échange et des corrélations atomiques. Mais en ce qui concerne la discussion de l'erreur commise sur les distances en oubliant l'écrantage extraatomique, cette absence aura peu de conséquences car c'est plutôt la position relative des déphasages correspondant à $V_{ecr}(r)$ et $V_i(r)$ qui est significative. Il faut encore souligner que les potentiels obtenus par la méthode de la fonctionnelle de la densité locale sont meilleurs pour les atomes lourds à grand nombre d'électrons.

3) Déphasages de l'aluminium à la distance des premiers voisins :

En utilisant la méthode décrite ci-dessus, nous avons calculé le déphasage $l = 1$, de l'aluminium en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron, en résolvant l'équation de Schroedinger pour les quatre potentiels : $V_{ecr}(r)$, $V_i(r)$, $V(r, t = \frac{r}{v})$, $V(r, t = \frac{2R-r}{v})$. Puis nous avons ajouté le déphasage de rétrodiffusion $\theta(k) = \arg f(\pi)$ calculé à partir du potentiel neutre d'aluminium self consistent de type Hartree Fock Slater, afin d'obtenir le déphasage total d'E.X.A.F.S. $\phi(k)=2\delta_1+\theta$. La figure V.1 montre les trois courbes $\phi_e(k)$, $\phi_i(k)$, $\phi_{d.s}(k)$ qui correspondent respectivement aux hypothèses d'un potentiel d'atome central écranté statiquement ($V_{ecr}(r)$ indépendant du temps), ionique ($V_i(r)$ indépendant du temps), et écranté de façon dynamique ($V(r, t)$). Les valeurs numériques utilisées sont : $\omega_p = 15.3$ eV, $\lambda = 1$ ua^{-1}, $R = 2{,}86$ Å. Les vecteurs d'onde k sont exprimés en Å^{-1} ($k = 5$ Å^{-1} correspond à $E \simeq 100$ eV, et $k = 16$ Å^{-1} à $E \simeq 1$ keV). Nous n'avons pas essayé de tracer les courbes pour des valeurs de k inférieures à 4 Å^{-1} où beaucoup des approximations inhérentes tant à notre modèle qu'à la théorie de l'E.X.A.F.S. ne sont plus valables.

A basse énergie cinétique, $\phi_{d.s.}$ se rapproche de la courbe $\phi_e(k)$ de l'atome central écranté : en effet, le photoélectron étant très lent, l'écrantage est réalisé avant qu'il n'atteigne l'atome diffuseur ; en outre, les processus transitoires ont peu de poids à cause de l'effet d'interférence destructif entre les plasmons du trou et ceux du photoélectron. Enfin, pour les temps $t = \frac{2R-r}{v} > \frac{r}{v}$ l'électron qui revient subit un potentiel plus écranté que l'électron qui part.

A haute énergie cinétique, $\phi_{d.s.}$ se rapproche plus de la courbe $\phi_i(k)$ obtenue pour un atome central non écranté : en effet, l'électron étant rapide, l'écrantage n'a pas le temps de se faire. Il faut cependant remarquer que, même pour des énergies cinétiques de l'ordre du keV, il reste encore une part d'interférence destructive et le pourcentage d'ionicité $\alpha(r, t)$ n'a pas encore atteint sa valeur asymptotique $\alpha = 1$. $\phi_{d.s.}$ ne rejoint donc jamais complètement $\phi_i(k)$ dans la gamme d'énergie au-dessus du seuil où se produisent les oscillations d'E.X.A.F.S.

Le raccordement entre les limites haute et basse énergie se fait très progressivement, donnant lieu à un déphasage $\phi_{d.s.}$ dont la pente moyenne est plus faible que celles de ϕ_e ou ϕ_i et dont la courbure est différente.

4) Comparaison avec l'expérience :

Plusieurs résultats expérimentaux nous incitent à penser que l'utilisation du potentiel de l'ion $Z + 1^+$ pour l'atome central, rend mal compte du comportement à basse énergie des déphasages d'E.X.A.F.S. dans un métal. Une étude des composés du titane TiC, TiN, TiO_2 ... et du métal Ti (Launois 1978) a montré que les déphasages de ce dernier présentent à basse énergie une courbure négative plus grande que ceux des composés d'ionicité supérieure. C'est ce travail qui a initié notre étude. Plus récemment, Fontaine et al. (1979) ont comparé les déphasages expérimentaux de l'aluminium avec ceux de Lee et Beni et mis en évidence le même effet à basse énergie. Il faut encore citer une étude assez systématique de Martens et al. (1978) sur le cuivre et ses composés qui prouve la même chose, de manière indirecte : utilisant les déphasages ioniques tabulés ils ont tracé les courbes R(k) selon la méthode que nous avons décrite au chapitre précédent ; ils trouvent que R(k) est toujours inférieur à la valeur connue de R, lorsque k est petit, ce qui signifie que le déphasage utilisé est trop grand ; nous en concluons que le potentiel ionique est trop attractif par rapport au potentiel réel dans le métal.

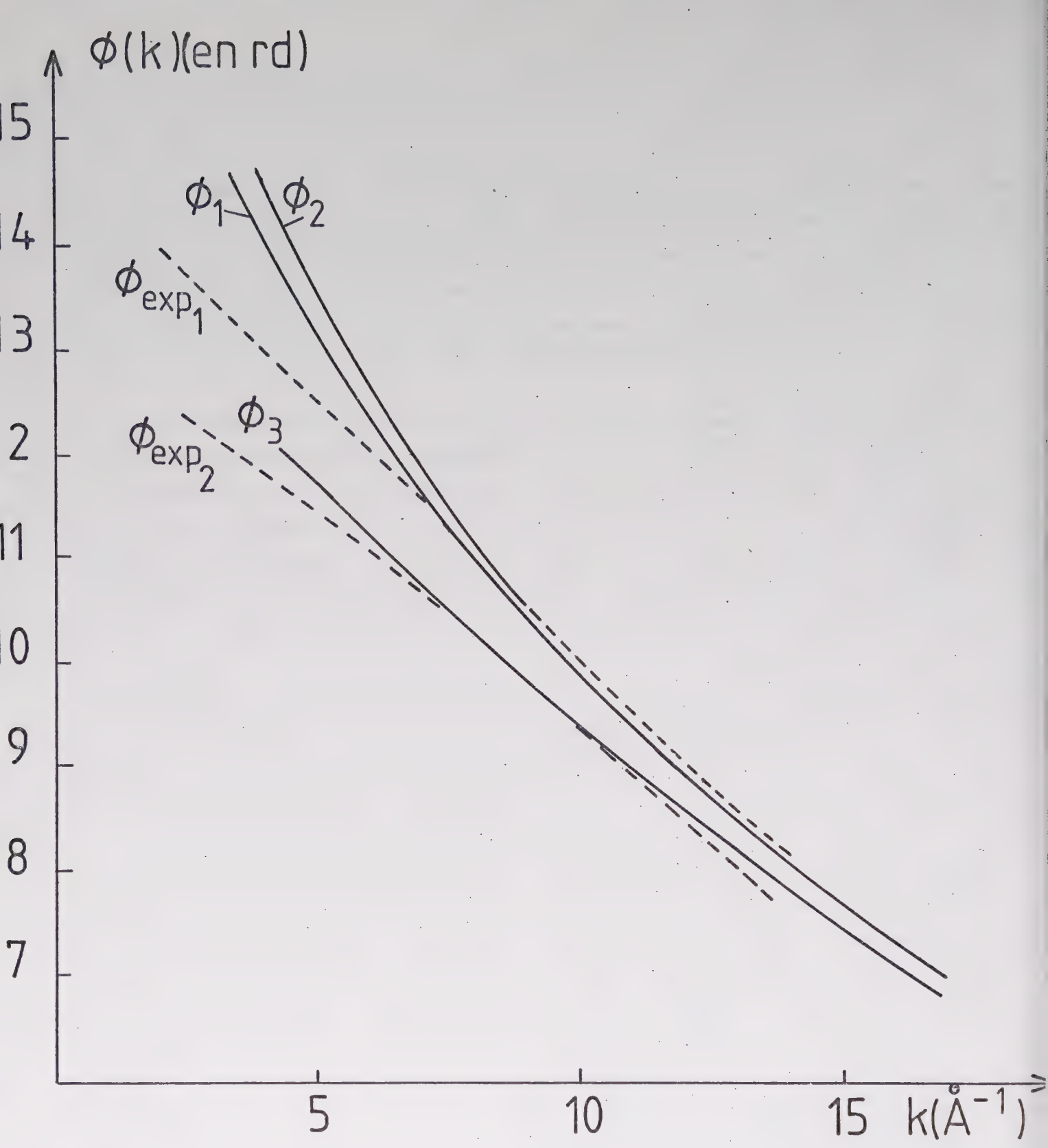


Figure V.2 : Déphasages d'EXAFS de l'aluminium à la distance des premiers voisins ($R = 2.86$ Å) : $\phi_1(k)$ est calculé pour un atome central ionique et en utilisant la formule de la rétrodiffusion ; $\phi_2(k)$ suppose l'atome central ionique ; la diffusion est traitée avec la formule en ondes sphériques de Lee et Pendry (voir texte); $\phi_3(k)$ utilise cette description de la diffusion en ondes sphériques ; l'atome central a le potentiel V(r, t) calculé aux chapitres I et II ; $\phi_{exp\ 1}$ et $\phi_{exp\ 2}$ sont les courbes expérimentales de Fontaine et al. avec un déplacement de seuil qui les fait le mieux coïncider à haute énergie avec ϕ_2 et ϕ_3.

Plus quantitativement, nous avons comparé nos déphasages théoriques de l'aluminium à ceux déterminés expérimentalement par Fontaine. Nous avons porté sur la figure V.2 : (1) $\phi_1(k)$ calculé en utilisant le potentiel ionique $V_i(r)$ pour l'atome central, et la formule de la rétrodiffusion pour $\theta(k)$: (2) $\phi_2(k)$ dans la même hypothèse pour l'atome central mais en tenant compte du caractère sphérique des ondes diffusées (Lee et Pendry 1975, appendice 3) ; (3) $\phi_3(k)$ qui tient compte de l'écrantage extraatomique suivant notre modèle, et de la courbure des ondes ; (4) $\phi_{exp}(k)$ déphasages expérimentaux. Il ressort clairement de cette figure que l'effet d'écrantage corrige les déphasages de manière importante dans le bon sens, mais que l'accord quantitatif n'est pas réalisé. Ceci peut être imputable à plusieurs facteurs : tout d'abord nous tenons mal compte de l'échange et des corrélations atomiques ; les potentiels de Lee sont meilleurs à ce point de vue ; cependant, comme l'a souligné lui même cet auteur, la correction irait dans le sens d'une pente des déphasages plus grande. On pourrait aussi attribuer le désaccord avec l'expérience aux approximations contenues dans notre modèle ; certainement beaucoup d'améliorations sont possibles mais il est dificile de prédire a priori le sens et l'importance des corrections qui en résulteraient. Nous avons d'autre part vérifié la validité de l'approximation de coeur équivalent pour la création d'un trou 1s sur l'aluminium. Nous trouvons une variation des déphasages inférieurs à 0,01 rd dans toute la gamme d'énergies explorée. Il reste l'oubli des processus transitoires d'écrantage atomique, ainsi que nous l'avons discuté au chapitre III. Nous sommes certains que leur effet serait de réduire la pente des déphasages, comme l'ont fait les processus transitoires d'écrantage extraatomique. C'est pourquoi, nous estimons qu'une grande partie du désaccord est due à cet oubli et que cela donne un appui expérimental à nos prédictions du chapitre III sur l'écrantage atomique.

C/ Transférabilité des déphasages :

Les positions relatives des courbes $\phi_i(k)$ et $\phi_{d.s.}(k)$ de déphasages obtenues pour un atome central ionique ou écranté de façon dynamique, nous permettent de discuter quantitativement le problème de la transférabilité des déphasages d'un composé à un autre. En effet, lorsque l'on veut déterminer une distance inconnue, il est très rare de disposer à chaque fois de déphasages exactement adaptés à la structure électronique du corps considéré, entre autres raisons parce que celle-ci dépend de la structure atomique, elle-même inconnue avant l'expérience. Afin de prouver qu'il est possible de déterminer une distance avec une précision de l'ordre de 0,01 Å, même en utilisant des déphasages approchés, Citrin par exemple

(Citrin 1976) a montré que l'on obtient la précision souhaitée en utilisant des déphasages déterminés expérimentalement dans un autre composé, où l'environnement chimique des atomes est différent (par exemple, liaisons covalentes au lieu de liaisons ioniques...). Ceci a servi de support au calcul de déphasages de Lee qui omet tous les effets d'environnement chimique. Soulignons que la preuve expérimentale a été faite sur des éléments lourds pour lesquels les oscillations d'E.X.A.F.S. s'étendent loin au-dessus du seuil. Nous voulons ici aborder ce problème de manière théorique et quantitative. Pour cela, nous avons simulé une expérience d'E.X.A.F.S. sur le métal aluminium où les vrais déphasages seraient $\phi_{d.s.}(k)$ et la distance des premiers voisins R, et pour l'interprétation de laquelle nous ne disposerions que de $\phi_i(k)$ (équivalent des déphasages de Lee qu'utilisent tous les expérimentateurs). Nous déterminerions alors une distance R'(k) fonction du vecteur d'onde k telle que :

$$2kR + \phi_{d.s.}(k) = 2k' R'(k) + \phi_i(k') \qquad (V.9)$$

Le vecteur d'onde du second membre k' est différent de k et correspond à un autre choix du zéro d'énergie ; nous laissons la quantité $\Delta E_o = k'^2 - k^2$ en unités atomiques Rydbergs, comme un paramètre variable.

1) Etude de l'erreur sur la distance :

La figure V.3 montre les variations de R'(k) - R en fonction de k pour tout un ensemble de valeurs de ΔE_o. Le meilleur choix de ΔE_o est obtenu lorsque R'(k) reste constant sur le plus grand intervalle possible de vecteurs d'onde. C'est cette valeur constante que l'on attribue à R'.

On peut tout d'abord remarquer sur la figure V.3 que tant que ΔE_o reste raisonnable, R'(k) est plus petite que R dans la partie basse énergie du spectre, en accord avec de nombreux résultats expérimentaux. (eg. Martens 1978). D'autre part, lorsque les oscillations persistent jusqu'à 1 keV au-dessus du seuil, c'est à dire si l'expérience est réalisée à basse température, et si l'atome rétrodiffusant est lourd, on trouve que $|R' - R|$ reste toujours inférieur à 0,01 Å ; il n'est alors pas nécessaire de se préoccuper de l'écrantage extraatomique, toutes les approximations faites sur le potentiel pouvant se compenser par un simple décalage de l'énergie de référence. C'est ce qui a fait le succès de l'E.X.A.F.S. pendant les dix dernières années où la plupart des expériences ont été réalisées sur des atomes lourds.

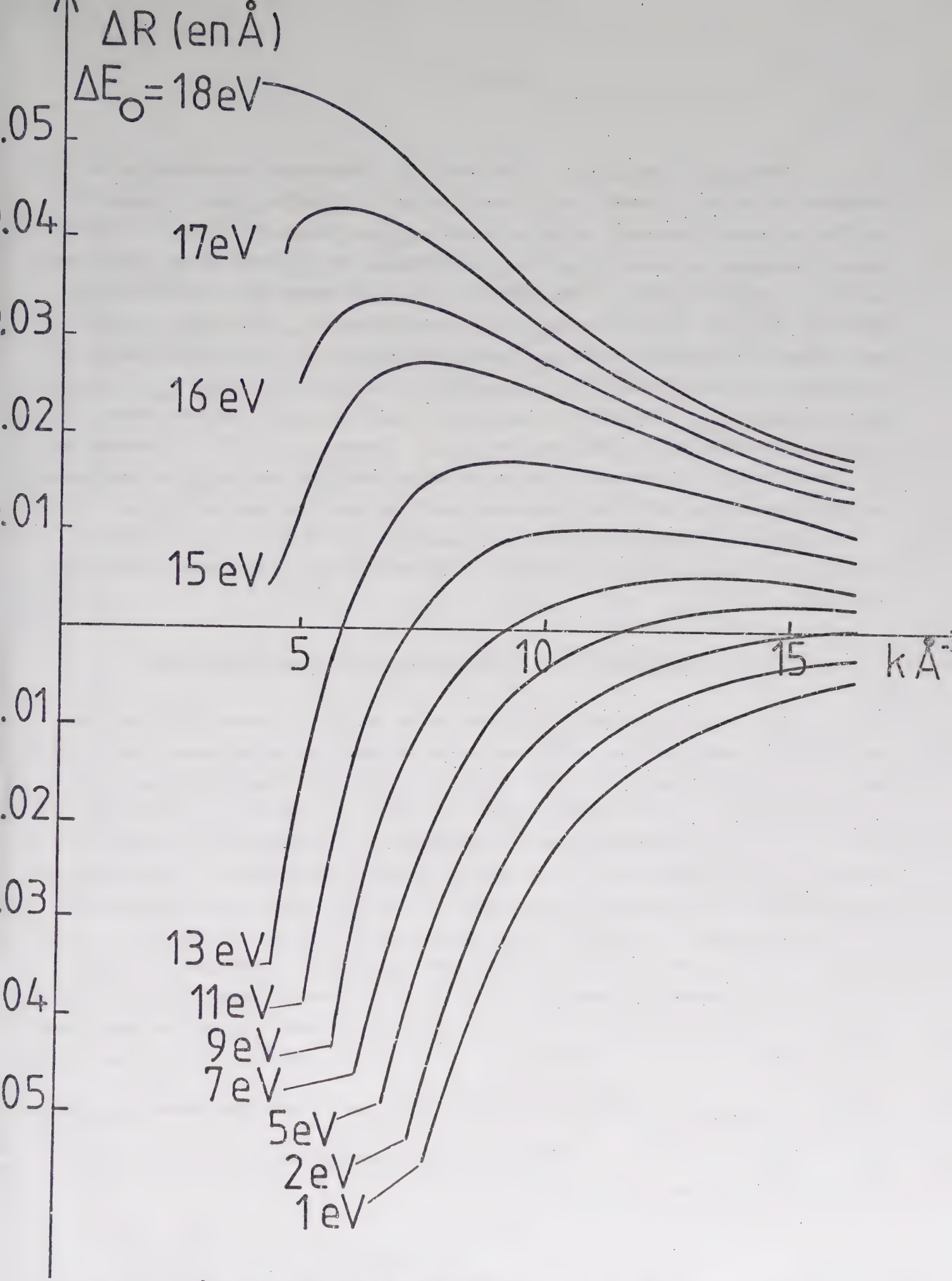


Figure V.3 : Courbes R'(k) - R en Angstroems en fonction du vecteur d'onde k du photo-électron en $Å^{-1}$ pour différentes valeurs ΔE_o du déplacement du seuil d'énergie (voir texte). Les courbes sont calculées

Toutefois, depuis peu, il est possible d'atteindre des seuils moins profonds, tels que le seuil K de l'aluminium ou de l'oxygène, tout en conservant un flux de grande intensité, et de construire des monochromateurs adaptés à cette gamme d'énergies de photon. Il arrive alors que les oscillations soient complètement amorties à 250 eV du seuil et quelquefois avant. Nous avons donc étudié la dépendance de $|R' - R|$ en fonction de la plus grande valeur k_{max} du vecteur d'onde pour laquelle le rapport signal sur bruit reste correct et nous l'avons tracée sur la figure V.4. Comme prévu, $|R' - R|$ augmente très rapidement quand k_{max} diminue. Dans la limite k_{max} très petit on ferait d'ailleurs une erreur beaucoup moins grande en interprétant l'expérience avec $\phi_e(k)$. Lorsque $k_{max} \sim 5$ Å^{-1} l'erreur est de l'ordre de 0,05 Å ; ce n'est pas une mauvaise précision dans un corps complètement inconnu ; mais c'est déjà cinq fois supérieur à ce que l'on peut espérer de l'E.X.A.F.S. Cette limitation serait sérieuse dans des études où l'on cherche à mettre en évidence de petites contractions ou dilatations de distances entre deux composés.

2) Etude de l'erreur R' - R en fonction de la couche considérée :

Pour compléter cette étude, nous avons calculé à nouveau les déphasages et utilisé la même procédure de détermination de distances en supposant que le voisin se trouve à une distance R = 1,59 Å (3 ua) ou R = 5,8 Å (11 ua). Ces deux valeurs marquent les deux limites extrêmes entre lesquelles sont situées les distances en E.X.A.F.S. : la première est un peu inférieure à la distance métal oxygène dans un oxyde ; la seconde se situe déjà dans la gamme des distances où l'on ne peut plus négliger la diffusion multiple. Les figures V.5 et V.6 illustrent le comportement des déphasages dans ces deux cas. Leur comparaison montre que l'atome central reste écranté sur une gamme d'énergie d'autant plus grande que la distance R est plus grande. Ceci se comprend aisément si l'on compare le temps d'écrantage t_o au temps τ d'aller et retour au voisin : si $t_o \gg \tau$, $\phi_{d.s.}$ a un caractère plus ionique ; dans l'autre limite $\phi_{d.s.}$ a un caractère plus écranté. Si on appelle k_c le vecteur d'onde pour lequel $\phi_{d.s.}(k_c) = \frac{\phi_{ecr}(k_c)+\phi_i(k_c)}{2}$ on trouve qu'il est inversement proportionnel à la distance R considérée et qu'il est donné approximativement par l'expression $2k_c = R/t_o$ (en unités atomiques v = 2k)

R	1,59 Å	2,86 Å	5,8 Å
k_c	3,5 Å^{-1}	6 Å^{-1}	12 Å^{-1}

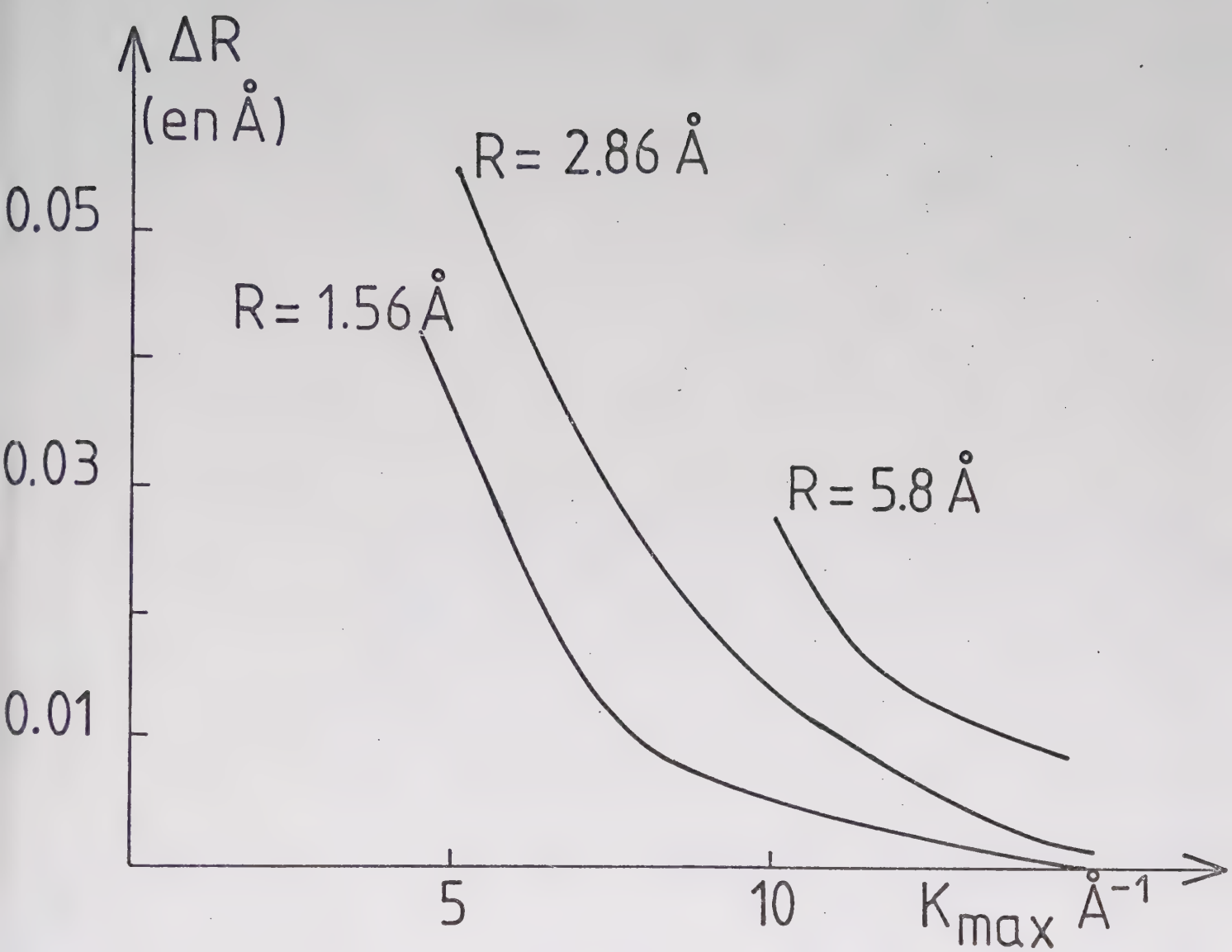


Figure V.4 : Erreur sur la distance R' - R en Å en fonction de la plus grande valeur du vecteur d'onde k_{max} du spectre EXAFS en $Å^{-1}$, pour différentes distances de voisins dans l'aluminium.

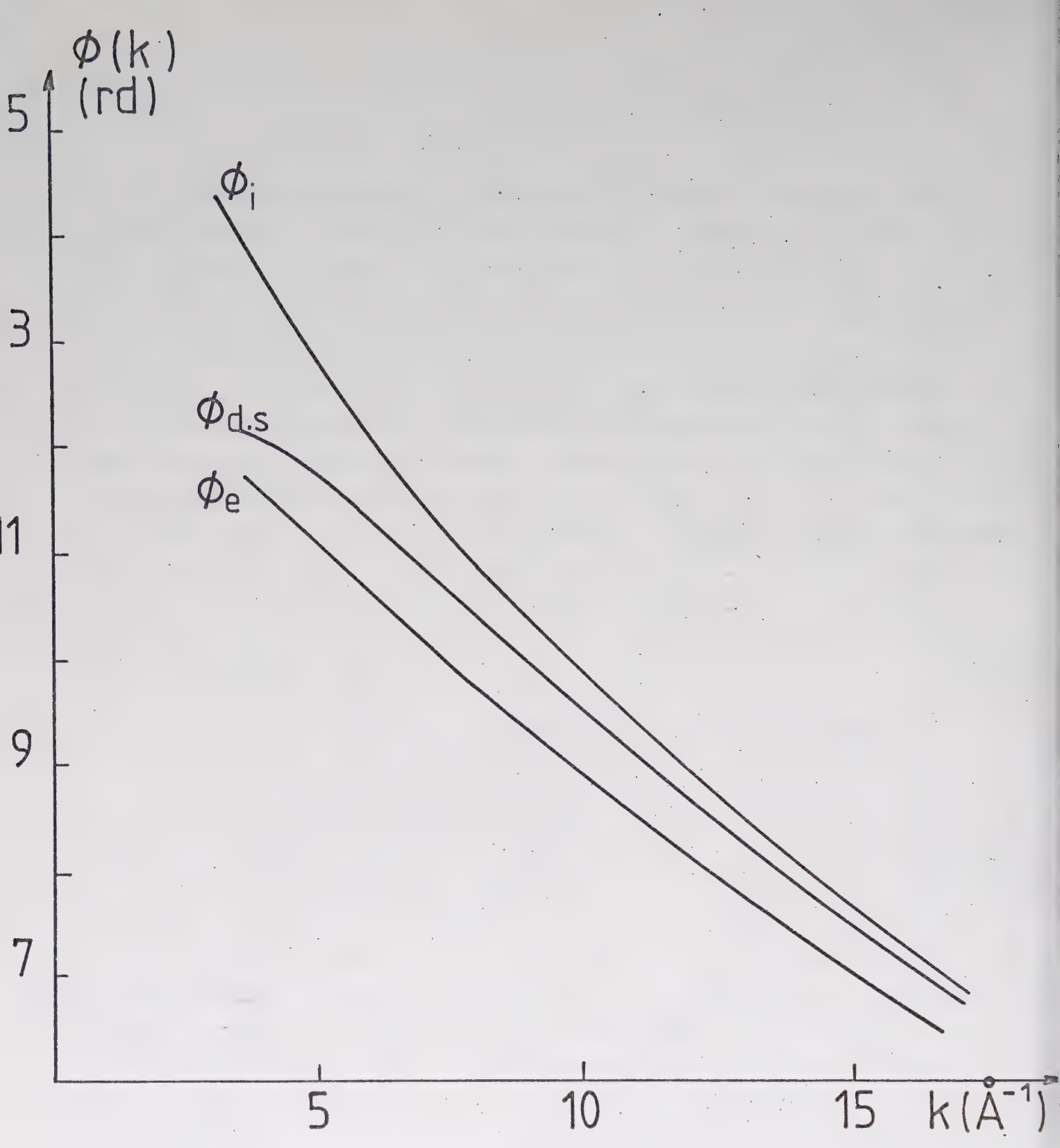


Figure V.5 : Déphasage d'EXAFS de l'aluminium pour la distance R = 1,59 Å, les notation sont celles de la figure V.1.

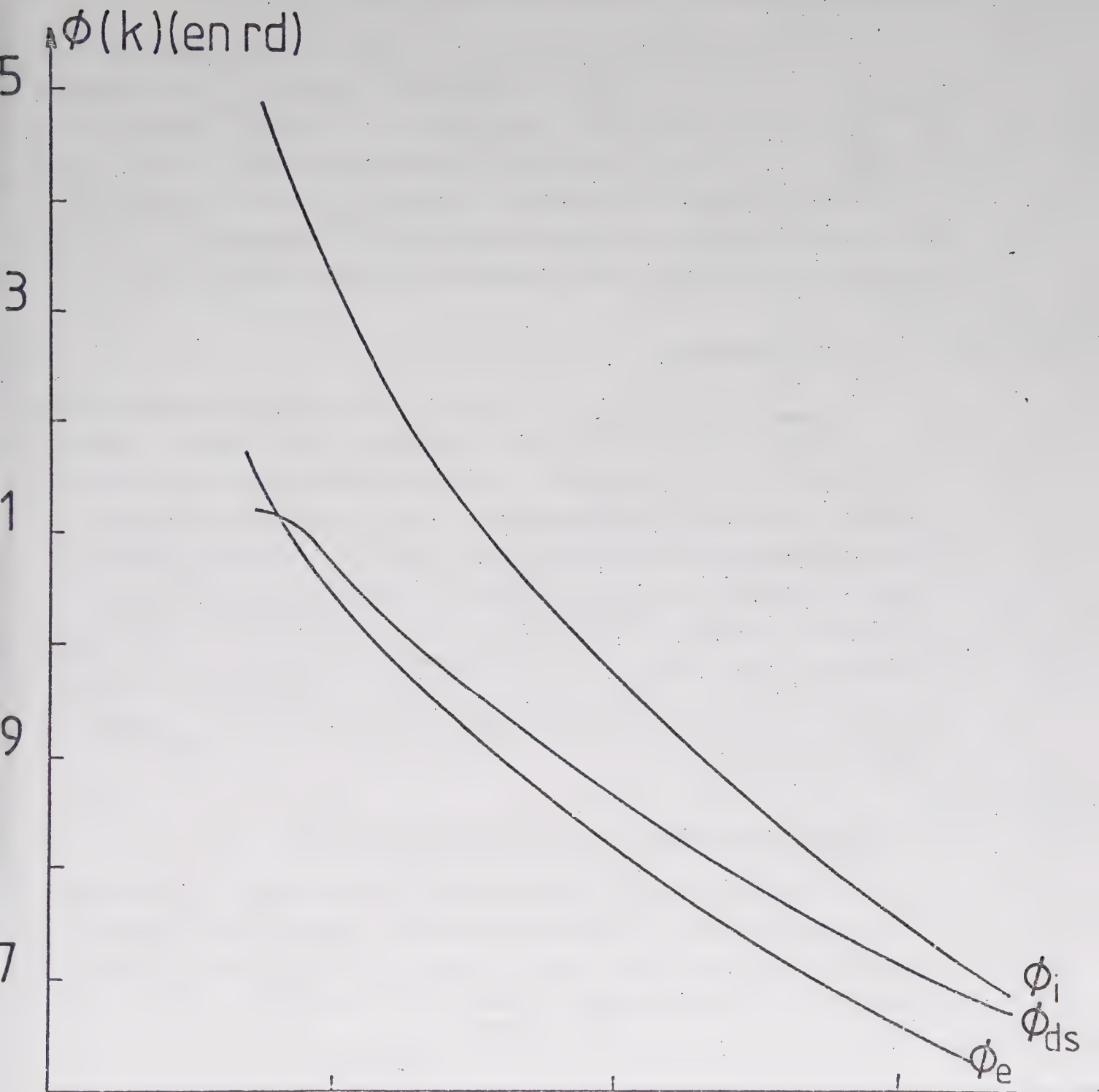


Figure V.6 : Déphasage d'EXAFS de l'aluminium pour la distance R = 5,3 Å, les notations sont celles de la figure V.1.

Ceci donne un critère qualitatif concernant le choix des déphasages à utiliser.

Si, à partir de ces déphasages, on calcul l'erreur commise sur la distance en utilisant des déphasages ioniques au lieu de $\phi_{d_\delta s.}(k)$, on obtient des courbes similaires à celles correspondant à R = 2,86 Å (figure V.4) l'erreur est d'autant plus faible que la distance est courte ; pour R = 5,8 Å il n'est plus possible de déterminer R' lorsque k_{max} devient inférieur à 10 $Å^{-1}$ car le vrai déphasage a alors une courbure trop différente de celle du déphasage utilisé pour pouvoir être compensée par une translation de seuil.

3) Conclusion :

Nous avons montré que la dynamique des processus d'écrantage modifie les déphasages d'E.X.A.F.S. de manière importante à basse énergie. L'emploi d'un potentiel qui l'ignore conduit à faire une erreur systématique sur la distance, qui dépend de deux paramètres : (i) la valeur de la distance et (ii) l'extension en énergie du spectre d'E.X.A.F.S., caractérisée par la valeur du vecteur d'onde k_{max}. La figure V.4 récapitule ces résultats. L'erreur est inférieure à 0,01 A lorsque l'on peut analyser de nombreuses oscillations (k_{max} grand) c'est à dire essentiellement pour des atomes rétrodiffusants lourds et à basse température, et si l'on analyse une couche peu éloignée de l'atome central. Elle augmente rapidement quand k_{max} diminue, ou quand R augmente.

D/ Etude de l'amplitude des oscillations d'E.X.A.F.S. :

Le potentiel V(r,t) étant complexe, la résolution de l'équation de Schroedinger faite au paragraphe précédent a conduit à des déphasages complexes dont nous n'avons jusqu'à présent discuté que la partie réelle. La formule d'E.X.A.F.S. se réécrit de manière plus générale :

$$\chi(k)=-\sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} A(k) e^{-2Im\delta_1} e^{-2\sigma^2k^2} \sin(2kR_j+2Re\delta_1+\theta(k)) \qquad (V.10)$$

La réduction d'amplitude liée aux pertes d'énergie par excitation de plasmons est donc $e^{-2Im\delta_1}$. Dans un premier temps, nous avons calculé $Im\delta_1$ que nous appellerons statique $Im\delta_{1\ stat}$ en ne gardant que la partie permanente de V(r, t), c'est à dire pour la partie imaginaire, le terme :

Figure V.7 : Rapport des parties imaginaires des déphasages $2\delta_1$ calculés avec un potentiel d'atome central neutre ou écranté de manière dynamique en fonction du vecteur d'onde k du photoélectron en $\mathring{A}^{-1}$. Les courbes sont calculées pour diverses distances R dans l'aluminium.

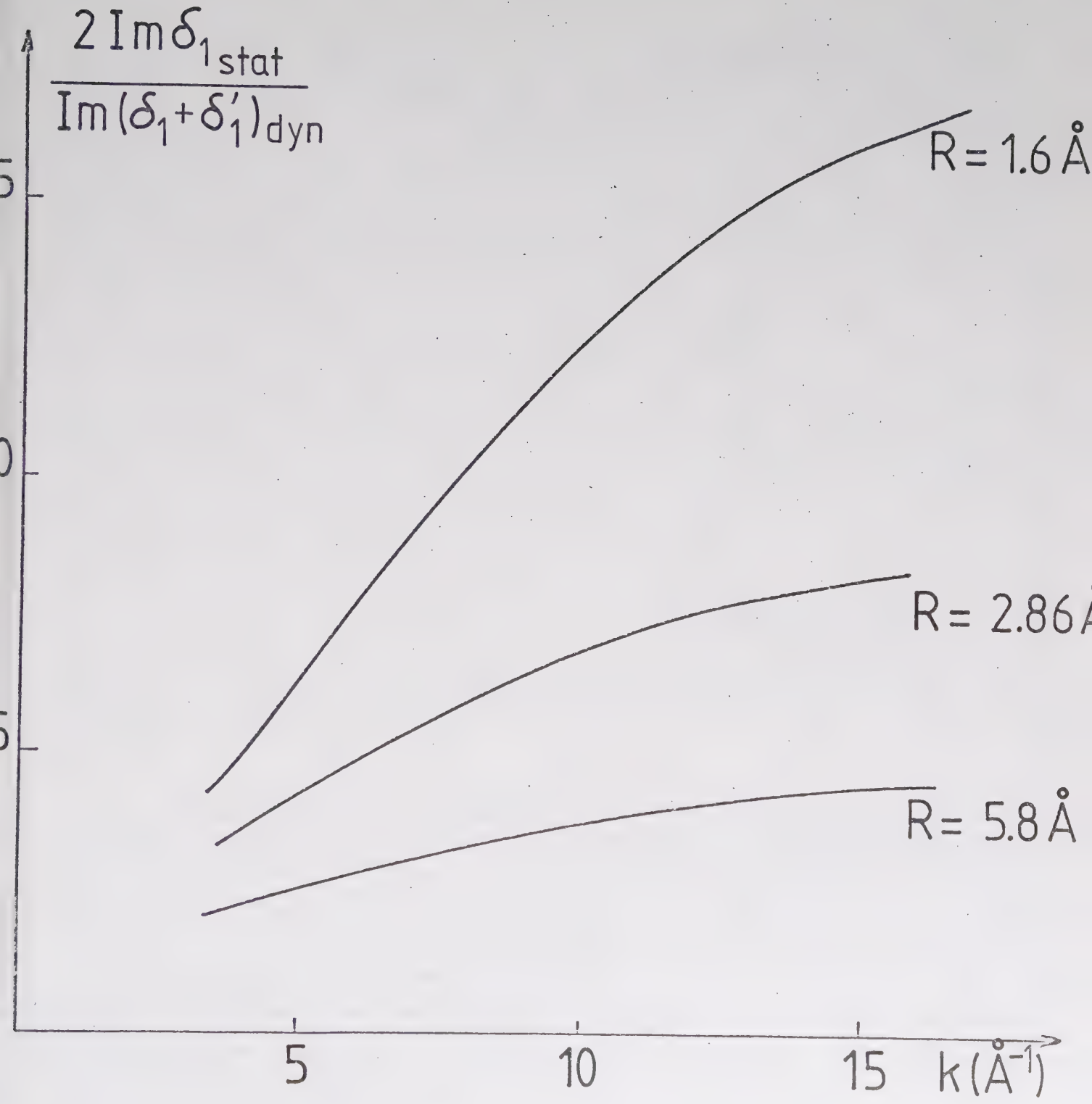
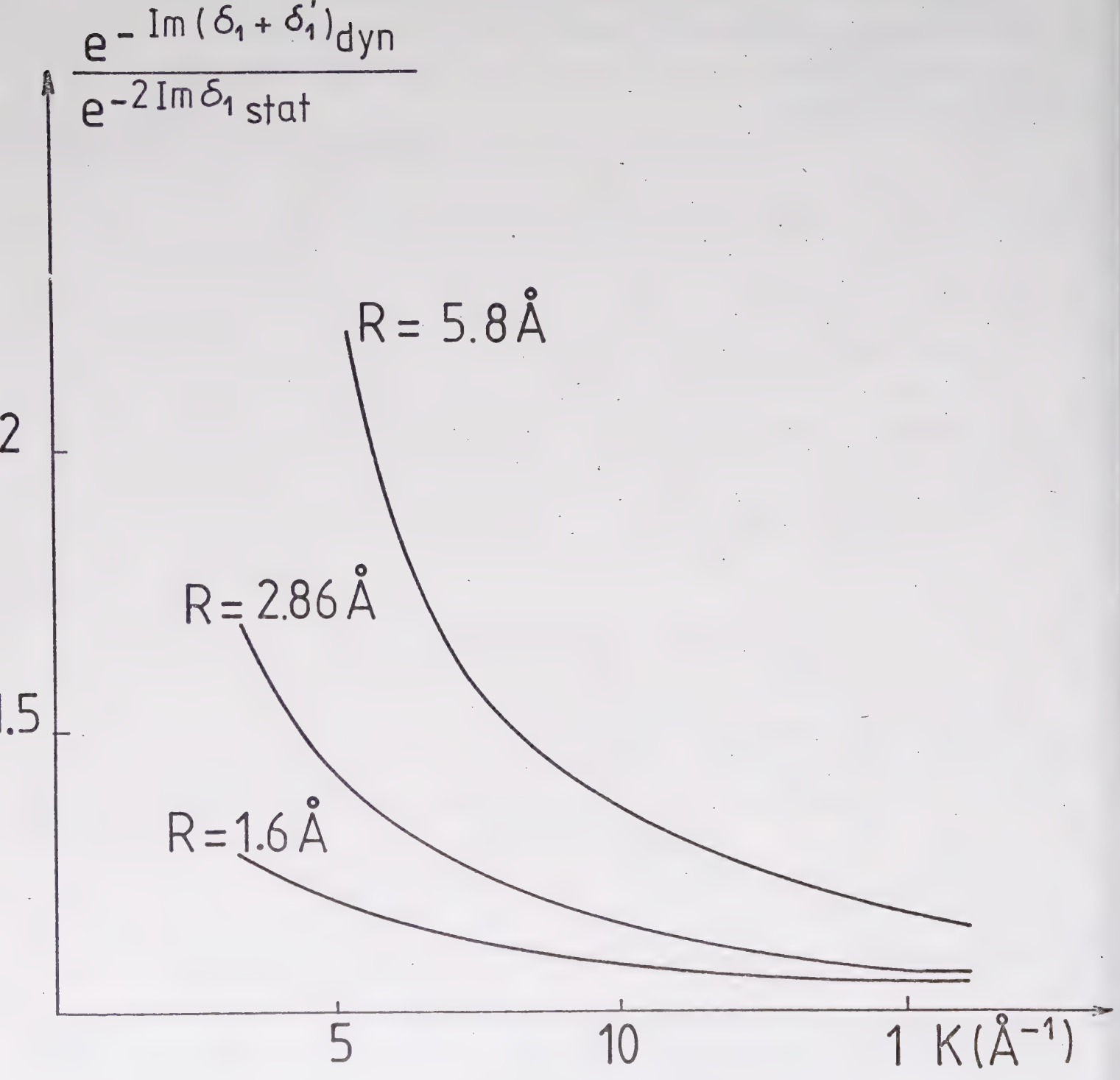


Figure V.8 : Correction d'amplitude des oscillations d'EXAFS dans l'aluminium due aux processus transitoires d'écrantage. Les courbes sont tracées en fonction du vecteur d'onde k du photoélectron en $\mathring{A}^{-1}$ pour différentes distances R.



$$\frac{i\omega_p}{2\lambda v} \text{Log} \left(1 + \frac{\lambda^2 v^2}{\omega_p^2} \right) \qquad (V.11)$$

Sauf dans la zone de très basse énergie, $Im\delta_{l\ stat}$ est proportionnelle à R_j ; le facteur de proportionnalité définit dans ce cas l'inverse d'un libre parcours moyen $e^{-2Im\delta_{l\ stat}} = e^{-\frac{2R_j}{\lambda}}$. Dans un second temps, nous avons calculé δ_l pour le potentiel complet V(r, t) en le prenant une fois en t = r/v et une fois en $t=\frac{2R_j-r}{v}$. Nous obtenons alors $Im(\delta_l+\delta_l')_{dyn}$. Pour les trois distances étudiées, nous avons tracé sur la figure V.7 le rapport $2Im\delta_{l\ stat}/Im\ (\delta_l+\delta_l')_{dyn}$. A basse énergie, ce rapport vaut un car il y a peu de processus transitoires, puis il augmente quand l'énergie cinétique croît, car le régime permanent n'est pas atteint au moment où le photoélectron arrive près du voisin (cf la discussion sur ImV(r, t) au chapitre II) ; il y a donc moins de pertes que ne le prévoit le facteur de libre parcours moyen. D'autre part, à énergie donnée on est d'autant plus loin du régime permanent que la distance est plus courte, d'où la position relative des trois courbes.

Il est intéressant de constater que la pente de $2Im\ \delta_{l\ stat}/Im(\delta_l+\delta_l')_{dyn}$ dépend de la distance, à énergie donnée, $Im\delta_{l\ stat}$ étant proportionnelle à la distance, ceci signifie qu'il ne peut pas en être de même pour $Im(\delta_l + \delta_l')_{dyn}$. De l'allure de la courbe, on déduirait plutôt un comportement en R^2 ; ceci montre que les pertes subies lors des processus transitoires ne peuvent pas être analysées en termes de libre parcours moyen.

Le rapport $e^{-Im(\delta_l+\delta_l')_{dyn}}/e^{-2Im\delta_{l\ stat}}$ représente la correction à l'amplitude de l'E.X.A.F.S. due aux processus transitoires. Cette correction est plus grande que l'unité et décroît à grande énergie. Elle est importante et peut atteindre 50 % à $k = 5\ \text{Å}^{-1}$ et $R = 2,86$ Å.

Le facteur que nous venons de calculer ne représente qu'une partie de la réduction d'amplitude des oscillations dues aux pertes d'énergie dans le composé. Dans la mesure où l'on peut traiter séparément l'écrantage atomique et l'écrantage extraatomique, il y a un autre facteur multiplicatif, inférieur à un, dû aux pertes atomiques. Ce facteur contient un terme permanent, qui apparaît dans le calcul de Lee mais n'a jamais été publié, et un terme transitoire. Ce dernier a été évalué par Rehr et al. (1978) dans la limite de l'approximation soudaine. Il semble donc que, d'un point de vue théorique, les études existantes soient très fragmentaires et que de gros efforts restent à faire pour évaluer l'amplitude des oscillations d'E.X.A.F.S.

E/ Conclusion

Nous avons appliqué notre modèle d'écrantage extraatomique à la description de l'état final de la transition optique en E.X.A.F.S. . Il nous a été possible d'apporter trois contributions :

- nous avons montré que l'effet d'écrantage dynamique corrige à basse énergie les déphasages ioniques dans le sens d'une meilleure comparaison avec les déphasages déterminés expérimentalement. Selon nous, le manque d'accord quantitatif provient en grande partie, de l'oubli de la dynamique de l'écrantage atomique.

- nous avons discuté quantitativement l'erreur commise sur la distance en utilisant des déphasages ioniques dans un métal. Cette erreur est d'autant plus grande que la distance étudiée est plus grande et que l'énergie maximum du spectre est plus petite.

- il nous a été possible de donner un ordre de grandeur du facteur d'amplitude des oscillations qui résulte des pertes extraatomiques. Nous concluons que, dans la gamme de distances et d'énergies considérées, on ne peut pas utiliser la terminologie de libre parcours moyen, et que la contribution des processus transitoires à l'amplitude est importante.

CHAPITRE VI : E,X,A.F.S. de surface

A/ Introduction.

Diverses techniques d'étude des surfaces des solides, diffraction d'électrons lents, photoémission, effet Auger, se sont largement développées dans les dix dernières années ; elles ont apporté des renseignements sur les modifications de structure électronique ou d'arrangement atomique qui se produisent dans le couche des atomes de surface en raison de la dissymétrie de leur environnement. Dans le cas de surfaces propres, de petites contractions ou dilatations de la distance entre les deux dernières couches ou même des réarrangements complets de la couche de surface ont été observés. La perturbation apportée par la surface peut localiser de nouveaux états électroniques, appelés états de surface, qui ont été calculés (Noguera 1977 , 1978, Jepsen 1978) et mis en évidence expérimentalement. L'attrait de ces études apparaît encore plus clairement lorsque la surface est recouverte d'atomes adsorbés ; on espère que, après avoir compris les raisons de l'existence de sites privilégiés d'adsorption ainsi que les mécanismes de la cinétique d'adsorption, il sera possible d'aborder des phénomènes plus complexes, mais passionnants par leur intérêt pratique, tel celui de la catalyse hétérogène.

Comme toutes ces études ont pour but de mettre en évidence de petites variations de distance par rapport au volume, ou de déterminer de façon précise le nombre de voisins d'un atome donné, une grande sensibilité de la technique expérimentale à ces facteurs est requise ; c'est pourquoi on a cherché à utiliser l'E,X,A,F,S. Toutefois, il est nécessaire que le signal provenant de la surface ne soit pas masqué par celui dû aux atomes en volume : dans le cas d'une surface propre, la technique classique d'absorption X est inutilisable car, les photons X ayant une grande profondeur de pénétration dans le solide, la surface est réduite à un rôle négligeable. Par contre, Stern et al. (1977) par exemple, ont étudié les oscillations de la section efficace au-dessus du seuil caractéristique d'un atome adsorbé différent des atomes du substrat : cette méthode élimine la contribution du volume, mais le signal recueilli est faible. Il faut donc recourir la plupart du temps à des techniques spécifiques, co comme la photoémission ou l'effet Auger, où les électrons recueillis, à cause de leur faible libre parcours moyen, proviennent essentiellement de la surface. D'autres méthodes (réflectivité...) sont également envisageables, mais nous ne les discuterons pas ici.

Les problèmes théoriques posés par l'E.X.A.F.S. de surface (S.E.X.A.F.S.) sont donc de deux ordres : ceux liés à la connaissance de la structure électronique en surface (diffusion, écrantage, vibrations du réseau...) et ceux concernant la technique expérimentale utilisée. En effet, pour chaque technique choisie (effet Auger élastique ou inélastique, rendement quantique total ou partiel...) il convient de prouver que le courant d'électrons détecté est proportionnel à la section efficace d'absorption optique, et qu'il est donc possible d'analyser les variations de ce courant en fonction de l'énergie du photon par la formule habituelle d'E.X.A.F.S. (équation IV.2). C'est à un aspect de ce dernier problème que nous nous sommes intéressés (Noguera 1980), en nous appuyant sur le travail d'Abraham (1978) relatif à l'effet Auger. Nous rappelons brièvement ses résultats et la manière dont ils s'appliquent au S.E.X.A.F.S. aux paragraphes B et C ; et nous discutons la précision sur la détermination des distances et du nombre de coordinance au paragraphe D.

B/ S<u>E.X.A.F.S. par effet Auger ou rendement quantique</u> :

1) <u>Courant électronique et section efficace d'absorption optique</u> :

Au tout début de l'E.X.A.F.S. de surface, P. Lee (1976) a démontré que la formule d'E.X.A.F.S. doit sa simplicité au fait que le photoélectron explore la structure atomique locale autour de l'atome central dans un angle solide de 4π stéradians. Lorsqu'il n'en est pas ainsi, par exemple dans une expérience de photoémission angulaire, ou dans une expérience de photoémission intégrée (où les photoélectrons sont collectés dans un angle solide inférieur ou égal à 2π stéradians à cause de la surface), la dépendance en énergie de photon du courant n'est plus donnée par la formule d'E.X.A.F.S. . Toutefois, en effet Auger, où l'on collecte les électrons provenant de la désexcitation du trou sans discrimination sur la fonction d'onde du photoélectron, le signal doit être proportionnel à la section efficace d'absorption X.

Il a d'autre part été prouvé expérimentalement (Lukirskii 1964, 1966 ; Gudat 1972) que le courant Auger et le rendement quantique total présentent juste au-dessus d'un seuil un comportement très similaire à celui de la section efficace d'absorption. L'explication proposée est la suivante : dans cette gamme d'énergie, les électrons éjectés dans le vide qui ont la plus grande énergie cinétique, sont ceux qui proviennent du remplissage du trou par un effet Auger mettant en jeu deux fois la bande de valence du corps considéré (Auger XVV). A cause de leur grande énergie cinétique,

ces électrons contribuent préférentiellement à la cascade des électrons secondaires détectés dans une expérience de rendement quantique total ou partiel ; on s'attend donc à ce que le courant recueilli soit constitué principalement d'électrons secondaires Auger XVV, dont le nombre est lui-même proportionnel au nombre d'électrons Auger XVV élastiques (le facteur de proportionnalité ne dépend que de l'énergie des électrons Auger primaires qui est fixe quelle que soit hν). Pour achever la démonstration, il reste à prouver que le courant Auger élastique a la même dépendance en fréquence de photon que la section efficace d'absorption : les auteurs cités ont avancé que le courant est simplement égal à la probabilité de créer le trou profond (c'est la section efficace d'absorption) multipliée par la probabilité Auger de désexcitation (indépendante de hν). S'appuyant sur ces résultats expérimentaux et cette explication théorique, Citrin (1978), Bianconi (1979) et Johansson (1979) ont déterminé des distances et des nombres de coordinance avec un certain succès, en faisant l'analyse de Fourier classique soit de spectres Auger soit de rendements quantiques.

Il serait nécessaire d'établir sur des bases théoriques plus fermes tout le raisonnement qui tend à prouver que le rendement quantique est proportionnel au courant Auger XVV élastique. Toutefois, nous n'avons pas abordé personnellement ce problème ; nous nous sommes seulement attachés à la dernière partie de la démonstration qui concerne la proportionnalité du courant Auger élastique à la section efficace d'absorption optique. En effet, d'un point de vue théorique, le processus Auger ne peut pas toujours être décrit de cette manière simplifiée. Un exemple est fourni par le concept d'interaction de post collision, qui traduit l'interaction du photoélectron éjecté avec l'ion résiduel de la transition Auger, de charge 2 + ; cette interaction coulombienne est importante lorsque le photoélectron reste proche de l'atome photoexcité durant le temps de la transition Auger, ce qui est réalisé dans le cas où la photoexcitation a lieu au voisinage immédiat d'un seuil. Il a été montré théoriquement et expérimentalement (Barker et Berry 1966, Ohtani 1976, Van der Wiel 1976, Niehaus 1977, Schmidt 1977, Hink 1979) qu'il y a alors un déplacement et un élargissement asymétrique des raies Auger produites par bombardement de l'atome par photons ou électrons rapides. Indépendamment de cet effet qui existe près du seuil, Ohno et Wendin (1979) ont élaboré une théorie unifiée de la photoémission et de l'effet Auger, loin du seuil de création du trou ; ils ont montré que les positions et les largeurs respectives des raies Auger et des raies de photoémission sont déterminées par le même objet mathématique qui est la fonction spectrale du trou. Dans un même ordre d'idées, Abraham et al. (1978) ont décrit

un phénomène, appelé 'effet d'interférence des trous profonds' qui peut se produire dans toute la gamme d'énergie au-dessus du seuil et pour la compréhension duquel il faut, encore une fois, envisager la création du trou et sa désexcitation comme un processus quantique unique. Nous rappelons les principaux points de ce travail dans le paragraphe suivant.

2) Interférence des trous profonds :

Considérons la création d'un trou profond h et d'un photoélectron k par un photon d'énergie hν, puis la désexcitation Auger de ce trou : un électron de fonction d'onde $|n\rangle$ vient remplir le trou h et simultanément un autre électron $|p\rangle$ est éjecté dans le vide ; la fonction d'onde de l'état final Auger a la forme d'une fonction de diffraction d'électrons lents $|\phi_p\rangle$. L'amplitude de probabilité du processus total s'écrit :

$$P = \frac{\langle h|\vec{a}.\vec{\nabla}|k\rangle \langle n\, p|V|h\phi_p\rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_h - h\nu - i\eta} \qquad (VI.1)$$

où ε_k et ε_h sont les énergies des états h et k, $\vec{a}.\vec{\nabla}$ l'opérateur d'interaction électron-photon et V(r, r') l'interaction coulombienne responsable de la transition Auger. Lorsqu'il existe plusieurs processus possibles de ce type, il faut sommer leurs amplitudes de probabilité de manière cohérente et le courant Auger mesuré j est donné par la norme de cette somme

$$j \propto \left| \sum_n P_n \right|^2 \qquad (VI.2)$$

j contient deux sortes de termes : les premiers $\sum_n |P_n|^2$ sont de simples produits de probabilité de création du trou par la probabilité de désexcitations ; les autres, de la forme $P_n P_n^*$, sont des termes d'interférence puisqu'ils tiennent compte de la phase relative de deux processus différents. En fait, la présence du dénominateur dans l'expression de P_n réduit la sommation sur n aux processus ayant même état final Celui-ci est défini par l'énergie et le moment angulaire du photoélectron et par la nature de la transition Auger considérée. Le trou h qui a été créé puis détruit au cours du processus total, n'apparaît pas explicitement dans l'état final sauf par son énergie et son caractère orbital. C'est donc son état qui peut différencier les P_n dans l'équation VI.2. Nous réécrivons les termes croisés $P(h)P^*(h')$ et nous notons que les trous h et h' peuvent différer soit par leur position spatiale, soit par la projection de leur moment orbital sur un axe z. Les interférences résultant

de l'écartement spatial des deux trous ont été appelées par Abraham interférences extraatomiques, et les secondes interférences intraatomiques. Nous allons montrer dans la suite que les termes croisés $P(h)P^{*}(h')$ n'ont pas la même variation que la section efficace d'absorption optique, lorsque les caractéristiques du photon X varient (énergie ou polarisation).

a) Interférences extraatomiques :

Nous calculons ici la dépendance de j en fonction du vecteur d'onde k du photoélectron, c'est à dire en fonction de l'énergie du photon hν. Nous ne nous préoccupons pas pour le moment des conditions qui doivent être remplies pour que l'effet d'interférence soit observable ; cette discussion est reportée au paragraphe C. L'expression complète du courant j est obtenue en explicitant les P_n dans l'équation VI.2

$$j = \sum_{hh'k} \langle k|\vec{a}\vec{\nabla}|h\rangle\langle h'|\vec{a}\vec{\nabla}|k\rangle\delta(\varepsilon_k-\varepsilon_h-h\nu)\langle h\phi_>|V|np\rangle\langle np|V|h'\phi_>\rangle \qquad (VI.3)$$

Lorsque l'on analyse les éléments de matrice dipolaires, en appelant R la distance entre les positions des deux trous h et h', il apparaît que :

$$\langle h'|a\nabla|k\rangle = \int d^3r\, h(\vec{r}-\vec{R})\vec{a}\vec{\nabla}k(\vec{r}) = \int d^3r' h(r')\vec{a}\vec{\nabla}k(\vec{r}'+\vec{R}) = \langle h|\vec{a}\vec{\nabla}|k'\rangle \qquad (VI.4)$$

Cette égalité nous permet d'écrire le courant j en fonction des termes non diagonaux de l'opérateur de Green de l'état final calculé à l'énergie $\varepsilon_k = \varepsilon_h + h\nu$:
$\mathrm{Im}\, G_{\varepsilon_k}(\vec{r}, \vec{r}' + \vec{R}) = \sum_k |k(r)\rangle\langle k(\vec{r}'+\vec{R})|\ \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_h - h\nu)$ de la façon suivante :

$$j = \sum_R \langle h|\vec{a}\vec{\nabla}\, \mathrm{Im}G_{\varepsilon_k}(\vec{r}, \vec{r}'+\vec{R})\, \vec{a}\vec{\nabla}^{+}|h\rangle\langle h\phi_>|V|np\rangle\langle np|V|h'\phi_>\rangle \qquad (VI.5)$$

la localisation du trou profond h limite l'intégration sur r et r' à l'intérieur de la sphère atomique. Les éléments de matrice Auger dépendent de la distance R mais pas de l'énergie du photon ; nous les regroupons dans un facteur f(R) que nous discuterons plus en détails au paragraphe C :

$$j = \sum_R \langle h|\vec{a}\,\vec{\nabla}\mathrm{Im}G_{\varepsilon_k}(\vec{r}, \vec{r}'+\vec{R})\, \vec{a}\vec{\nabla}^{+}|h\rangle\, f(R) = \sum_R j_R \qquad (VI.6)$$

Lorsque R = 0, le terme j_o est directement proportionnel à la section efficace d'absorption optique ; loin au-dessus du seuil, il est possible de rendre compte de sa dépendance en k par la formule d'E.X.A.F.S., que nous avons écrite dans l'expression ci-après pour un trou l = 0 et un rayonnement non polarisé, avec les mêmes

notations qu'au chapitre IV :

$$j_o = |M|^2 . f(o) \left(1 - \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} A_j(k) \sin(2kR_j + \phi_j(k)) \, e^{-2\gamma R_j} e^{-2\sigma_j^2 k^2}\right) \qquad \text{(VI.7)}$$

M est l'élément de matrice dipolaire. Les approximations qui permettent d'obtenir cette forme simple ont déjà été décrites au chapitre IV ; dans le même cadre d'approximations, nous démontrons dans l'appendice 6 que les termes j_R où $R \neq 0$ ont une dépendance sinusoïdale en k de la forme

$$j_R = |M|^2 . f(R) \frac{N}{kR} \sin(kR + 2\delta_1) e^{-\gamma R} e^{-\sigma^2 k^2} \qquad \text{(VI.8)}$$

Il est possible d'interpréter de manière simple la phase de la sinusoïde tout comme nous l'avions fait pour la phase des oscillations d'E.X.A.F.S., en disant que l'onde électronique se propage à la distance R de l'atome central (phase $kR + \delta_1$) puis est absorbée par l'atome voisin en subissant encore un déphasage δ_1. En unifiant les notations, le courant total j s'écrit :

$$j = |M|^2 \, f(o) \Big(1 - \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} A_j(k) \sin(2kR_j + 2\delta_1 + \theta_j) \, e^{-2\gamma R_j} e^{-2\sigma_j^2 k^2} - \sum_j{}' \frac{f(R_j)}{f(o)} \frac{N_j}{kR_j} \sin(kR_j + 2\delta_1) \, e^{-\gamma R_j} e^{-\sigma_j^2 k^2}\Big) \qquad \text{(VI.9)}$$

Dans la seconde sommation, nous avons écrit $\sum_j{}'$ pour spécifier que l'atome à la distance R_j doit être chimiquement semblable à l'atome central considéré. Les termes d'interférence introduisent donc des oscillations supplémentaires dans le spectre de S.E.X.A.F.S. dont l'importance dépend du rapport $f(R_j)/f(o)$. Nous analyserons au paragraphe C les corps dans lesquels ce rapport n'est pas négligeable.

b) Interférences intraatomiques :

La deuxième catégorie d'interférences se produit lorsque h et h' sont sur le même site atomique, mais diffèrent par la projection m de leur moment orbital $\vec{\ell}$ sur un axe z ; il faut donc l'envisager chaque fois que $l \neq 0$. Par analogie avec les équations VI.6, nous écrivons le courant Auger sous la forme contractée :

$$j = \sum_{k m_o m'_o} \langle k | \vec{a}\vec{V} | h_{m_o} \rangle \langle h_{m'_o} | \vec{a}\vec{V}^+ | k \rangle \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_h - h\nu) \, f(m_o, m'_o) \qquad \text{(VI.10)}$$

où les éléments de matrice Auger ont été introduits dans une nouvelle fonction $f(m_o, m'_o)$ qui dépend de m_o et m'_o mais pas des caractéristiques du photon X. Nous allons maintenant montrer que la présence des termes $j_{m_o m'_o}$, où $m_o \neq m'_o$ implique que le courant j ne dépend pas de la direction du vecteur polarisation de la lumière $\vec{\varepsilon}$ de la même manière que la section efficace d'absorption optique. Pour cela, nous écrivons l'hamiltonien d'interaction électrons-photons sous sa forme dipolaire, ce qui conduit à l'expression suivante de j :

$$j = \sum_{\substack{L_o L'_o \\ LL'}} \langle L'_o|\vec{a}\vec{V}|L'\rangle\langle L|\vec{a}\vec{V}|L_o\rangle\, f(m_o m'_o)\left(1+\sum_R \frac{Y_{L'}(-\hat{R})Y_L(\hat{R})}{kR^2}A(k)\sin(2kR+\delta_L+\delta_{L'}+\theta)\right) \qquad \text{(VI.11)}$$

De manière symbolique, $|L_o\rangle$ (où $L_o = (\ _o, m_o)$) représente la fonction d'onde du trou et $|L\rangle$ celle du photoélectron. Les valeurs de L et L' possibles sont données par la règle de sélection optique à l'intérieur de chaque élément de matrice. Il faut remarquer que pour chaque couple de valeurs de (m_o, m'_o), $j_{m_o m'_o}$ présente une partie non oscillante et une partie oscillante ; la phase de cette dernière ne dépend que du nombre quantique l dans l'état final, tandis que son amplitude dépend également de la valeur de m.

Le facteur d'anisotropie est $Y_{L'}(-\hat{R})\ Y_L(\hat{R})$; il est fonction de la direction de $\vec{\varepsilon}$ et de $\vec{R}$. Rappelons que dans le cas d'une étude d'un seuil 2p où l = 1, les termes diagonaux du courant ont trois facteurs d'anisotropie suivant les valeurs de L et L' (avec $\theta = (\vec{R}, \vec{\varepsilon})$ Heald 1977)

$$\begin{array}{lll} L = L' = 0 & \rightarrow & 1 \\ L = L' = 2 & \rightarrow & 3\cos^2\theta + 1 \\ \left.\begin{array}{l} L = 0\ \ L' = 2 \\ L = 2\ \ L' = 0 \end{array}\right\} & \rightarrow & 2(3\cos^2\theta - 1) \end{array} \qquad \text{(VI.12)}$$

Comme nous l'avons expliqué au chapitre IV, cette anisotropie de l'E.X.A.F.S. est utilisée pour sélectionner différentes sortes de voisins dans des composés anisotropes ; elle se révèle particulièrement utile lorsque l'une des transitions permises par la règle de sélection optique a un poids très supérieur à l'autre (exemple transition p → d dans le platine Rawiso 1979). En S.E.X.A.F.S., on fera varier $\vec{\varepsilon}$ par rapport à la normale à la surface pour déterminer un site d'adsorption.

Les termes non diagonaux, avec $m_o \neq m'_o$ dépendent également des directions de $\vec{R}$ et de $\vec{\varepsilon}$ mais de façon plus compliquée. Parce que des harmoniques sphériques $Y_{\ell_o}^{m_o}$ interviennent avec différents m_o, il faut définir un système fixe d'axes de

référence et l'on trouve que le facteur d'anisotropie dépend à la fois des angles θ et ϕ qui repèrent $\vec{R}$ par rapport à ce trièdre. En conséquences, on s'attend à ce que le courant Auger ne reste pas constant lorsque, à énergie fixe de photon et polarisation $\vec{\epsilon}$ fixe par rapport à la normale à la surface, on fera tourner le cristal autour de cette normale. Cet effet est indépendant de l'anisotropie propre des électrons Auger qui, en S.E.X.A.F.S. sont collectés dans tout l'espace (Abraham a discuté l'influence des interférences intraatomiques sur la répartition angulaire des électrons Auger, mais le S.E.X.A.F.S. n'y est pas sensible).

L'analogue de l'équation VI.12, pour l'anisotropie des termes non diagonaux dépend de la transition Auger considérée à travers le facteur $f(m_o, m'_o)$. Pour fixer les idées, nous l'avons établie dans le cas d'une transition $L_{23}M_1M_1$ qui est particulièrement simple d'un point de vue théorique puisque tous les $f(m_o, m'_o)$ sont égaux. On obtient alors après sommation sur les indices m

$$L = L' = 0 \quad \rightarrow \quad 1$$

$$L = L' = 2 \quad \rightarrow \quad 3\cos^2\theta + 1 + 6\sqrt{2}\sin\theta\cos\theta\cos\phi(3\cos^2\theta - 1) + 9\cos^2\theta\sin^2\theta\cos 2\phi$$

$$\left.\begin{matrix} L = 0 \quad L' = 2 \\ L = 2 \quad L' = 0 \end{matrix}\right\} \rightarrow \quad 2(3\cos^2\theta - 1 + 3\sqrt{2}\sin\theta\cos\theta\cos\phi)$$

Rappelons que θ et ϕ définissent la direction du vecteur R par rapport à un trièdre trirectangle dont l'axe z est suivant $\vec{\epsilon}$. Lorsque les différents voisins à la distance R sont répartis de manière symétrique autour de $\vec{\epsilon}$, les termes dépendants de ϕ disparaissent dans la sommation sur les voisins de la couche. Ceci peut se produire lorsque $\vec{\epsilon}$ est perpendiculaire à la surface, mais dans le cas général où il n'en est pas ainsi, il n'est pas possible d'utiliser l'équation habituelle VI.12 pour déterminer le site d'adsorption. Pour tout autre genre de transition Auger, il faut calculer les facteurs $f(m_o, m'_o)$ et la formule d'anisotropie qui en résulte, mais les conclusions que nous avons établies seront qualitativement les mêmes.

C/ Considérations théoriques :

Dans le paragraphe précédent, nous ne nous sommes pas préoccupés de savoir dans quels cas pratiques ces effets d'interférences extraatomiques ou intraatomiques peuvent être importants. Nous avons seulement démontré que les formules d'E.X.A.F.S. habituelles ne s'appliquent pas à la dépendance du courant Auger en fonction des caractéristiques du photon X incident (énergie $h\nu$ et polarisation $\vec{\epsilon}$). Nous discutons maintenant l'ordre de grandeur des effets.

1) Cohérence des sources :

Le problème de la cohérence des sources se formule de la manière suivante : les règles de la mécanique quantique imposent d'additionner d'abord les amplitudes de tous les processus possibles puis d'en prendre la norme au carré afin de calculer le courant j. Si l'on tient compte correctement des facteurs physiques qui influent sur la phase de l'amplitude de probabilité, l'inspection du résultat doit permettre de dire dans quels cas il y a cohérence des sources et dans quels cas celle-ci est détruite. C'est ce qui se passe dans le cas des interférences extraatomiques où trois facteurs peuvent détruire la cohérence :

- les pertes inélastiques subies par le photoélectron : il ne peut y avoir interférence entre deux sources situées à une distance R plus grande que le libre parcours moyen $1/\gamma$ du photoélectron. Ceci apparaît dans le facteur $e^{-R\gamma}$

- le temps de vie du trou : nous ne l'avons pas introduit explicitement dans le calcul de la fonction de Green en appendice 6, mais il est possible d'en rendre compte par un facteur d'amplitude des oscillations $e^{-R\Gamma/2k}$, analogue à celui d'E.X.A.F.S., où Γ est la largeur du niveau profond. Si le photoélectron met pour parcourir la distance R un temps $t = R/2k$ (en unités atomiques) supérieur au temps de vie $1/\Gamma$ du trou h', celui-ci se sera desexcité avant l'arrivée du photoélectron et il ne pourra pas y avoir d'interférences.

- les vibrations du réseau peuvent également détruire la cohérence des sources dans la mesure où la distance R n'est plus bien définie ; ceci apparaît dans le facteur de Debye-Waller $e^{-\sigma^2 k^2}$.

Il faut remarquer qu'aucun effet de ce genre ne restreint la cohérence des sources dans le cas des interférences intraatomiques ; celles-ci jouent donc à cent pour cent. D'autre part tous les effets cités ci-dessus contribuent également à l'atténuation des oscillations normales d'E.X.A.F.S. et ne constituent donc pas une restriction supplémentaire.

Il reste à discuter la valeur du rapport des éléments de matrice Auger $f(R)/f(o)$ et $\frac{f(m_o,m'_o)}{f(m_o,m_o)}$. Nous avons déjà cité un exemple de transition Auger où tous les $f(m_o, m'_o)$ sont égaux ; il nous apparaît qu'il n'y a pas de règle générale pour deviner la valeur du rapport $f(m'_o,m_o)/f(m_o, m_o)$ dans le cas intraatomique. La discussion qui suit se réfère donc exclusivement aux interférences extraatomiques.

2) Amplitude des oscillations extraatomiques :

La fonction f(R) qui inclut les éléments de matrice Auger, dépend de la distance R entre les sources mais pas de l'énergie du photon ; son expression complète lorsque h et h' sont deux trous distants de R est :

$$f(R) = \int d\vec{r}d\vec{r}' h^*(\vec{r})\phi_>^*(\vec{r}')V(\vec{r},\vec{r}')n(\vec{r})p(\vec{r}') \qquad (VI.14)$$

$$\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_1' \; h'(\vec{r}_1)\; \phi_>(\vec{r}_1')\quad V^+(\vec{r}_1,\vec{r}_1')n^*(\vec{r}_1)\; p^*(\vec{r}_1')$$

A cause de la localisation des trous profonds, il apparaît immédiatement que la fonction d'onde $|n>$ d'un des états intermédiaires de la transition Auger, doit avoir une extension spatiale au moins égale à R, afin que son recouvrement avec h et h' soit simultanément non nul. Par conséquent, seules les interférences extraatomiques dues aux transitions Auger XVV sont à considérer. C'est de toutes façons le cas dans les expériences de rendement quantique, comme nous l'avons expliqué au début de ce chapitre.

Les fonctions d'onde $|n>$ et $|p>$ sont alors des fonctions d'onde de bande que l'on développe en fonctions de Bloch u_k^n et u_K^p respectivement pour n et p autour des sites atomiques i et j. Un élément de matrice Auger est égal à :

$$< h\phi_>|V|np> = \sum_{k,K}\sum_{R_j R_i} <h\phi_>|V|u_k^n u_K^p> e^{i\vec{k}\vec{R}_i} e^{i\vec{K}\vec{R}_j} \qquad (VI.15)$$

Cette expression montre que R_i doit définir le site où h est localisé afin qu'il y ait recouvrement entre h et u_k^n ; la sommation sur R_i est donc limitée à un seul terme, soit $\vec{R}_o$. Quand on effectue la somme sur $\vec{R}_j$, le terme $\vec{R}_j = \vec{R}_o$ donne lieu à un élément de matrice Auger dit intraatomique tandis que tous les autres termes $\vec{R}_j \neq \vec{R}_o$ représentent des processus Auger interatomiques. Ceux-ci sont toujours beaucoup plus faibles que les premiers car ils font intervenir des interactions Coulombiennes à plus grande distance. Matthews et Kominos (1975) ont montré que la section efficace pour un processus Auger interatomique varie en $1/\Omega^4 X^6$ où Ω est la différence d'énergie entre les états h et n ; elle est toujours supérieure à 250 eV dans un spectre S.E.X.A.F.S.. X est la distance $R_j - R_o$ avec nos notations de l'équation VI.15. Une rapide estimation nous a montré que dans tous les cas à considérer en S.E.X.A.F.S. ($X \gtrsim 2\text{Å}$; $\Omega > 250$ eV) le rapport d'un élément de matrice interatomique sur un élément intraatomique ne dépasse jamais 10^{-3}. Nous négligeons donc par la suite tous les termes $\vec{R}_j \neq \vec{R}_o$ dans la somme sur $\vec{R}_j$. Il reste :

$$< h\phi_> \ |V|np>= \sum_{kK} <h\phi_>|V| \ u_k^n \ u_K^p> \ e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{R}_o} \qquad (VI.16)$$

De la même manière :

$$< np \ |V|h'\phi_> = \sum_{kK} <u_k^n \ u_K^p \ |V|h'\phi_> \ e^{-i(\vec{k}+\vec{K})\vec{R}_1} \qquad (VI.17)$$

h et h' étant distants de $\vec{R}$, on a par définition de $\vec{R}_o$ et $\vec{R}_1$, $\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_o$

Nous ne prétendons pas obtenir une valeur précise de f(R) mais seulement un bon ordre de grandeur ; c'est pourquoi, nous supposons de plus que les éléments de matrice Auger varient peu quand $\varepsilon_{\vec{k}}$ et $\varepsilon_{\vec{K}}$ décrivent la bande de valence. Dans une description d'électrons indépendants et moyennant cette hypothèse, la raie Auger est l'autoconvolution de la densité d'état de la bande de valence. Après intégration en énergie sur toute la largeur de la raie Auger, on obtient la forme suivante du rapport f(R)/f(o) :

$$\frac{f(R)}{f(0)} = \left(\frac{\int_o^{\varepsilon_F} A_V(\omega, \ R) \ d\omega}{\int_o^{\varepsilon_F} A_V(\omega, \ R=0) \, d\omega} \right)^2 \qquad (VI.18)$$

le zéro d'énergie est choisi au bas de la bande de valence, et ε_F représente le niveau de Fermi pour un conducteur ou le haut de la bande de valence pour un isolant ou un semiconducteur. La fonction $A_V(\omega,R)$ est une densité spectrale moyennée sur une cellule de Wigner Seitz, définie par :

$$A_V(\omega, \ \vec{R}) = \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \ \delta(\omega - \varepsilon_{\vec{k}}) \qquad (VI.19)$$

La sommation est effectuée sur tous les vecteurs de Bloch des ondes qui se propagent à l'énergie ω. Nous avons évalué le rapport f(R)/f(0) pour des corps présentant trois sortes de structures électroniques.

a) <u>cas d'une bande de valence d'électrons presque libres</u> dans laquelle la relation de dispersion est : $\varepsilon_k = \varepsilon_F(k/k_F)^2$. On obtient le résultat classique :

$$f(R)/f(0) = 9(\sin k_F R - k_F R \cos k_F R)^2 \ /(k_F R)^6 \qquad (VI.20)$$

Nous avons représenté cette fonction sur la figure VI.1 et nous trouvons que pour toute valeur du produit $k_F R = \beta$ supérieure à 3, le rapport f(R)/f(0) est inférieur à 10 %. Ceci signifie que lorsque $k_F R$ est plus petit que trois, il faut tenir compte de l'effet d'interférence extraatomique ; pour les métaux simples où la relation

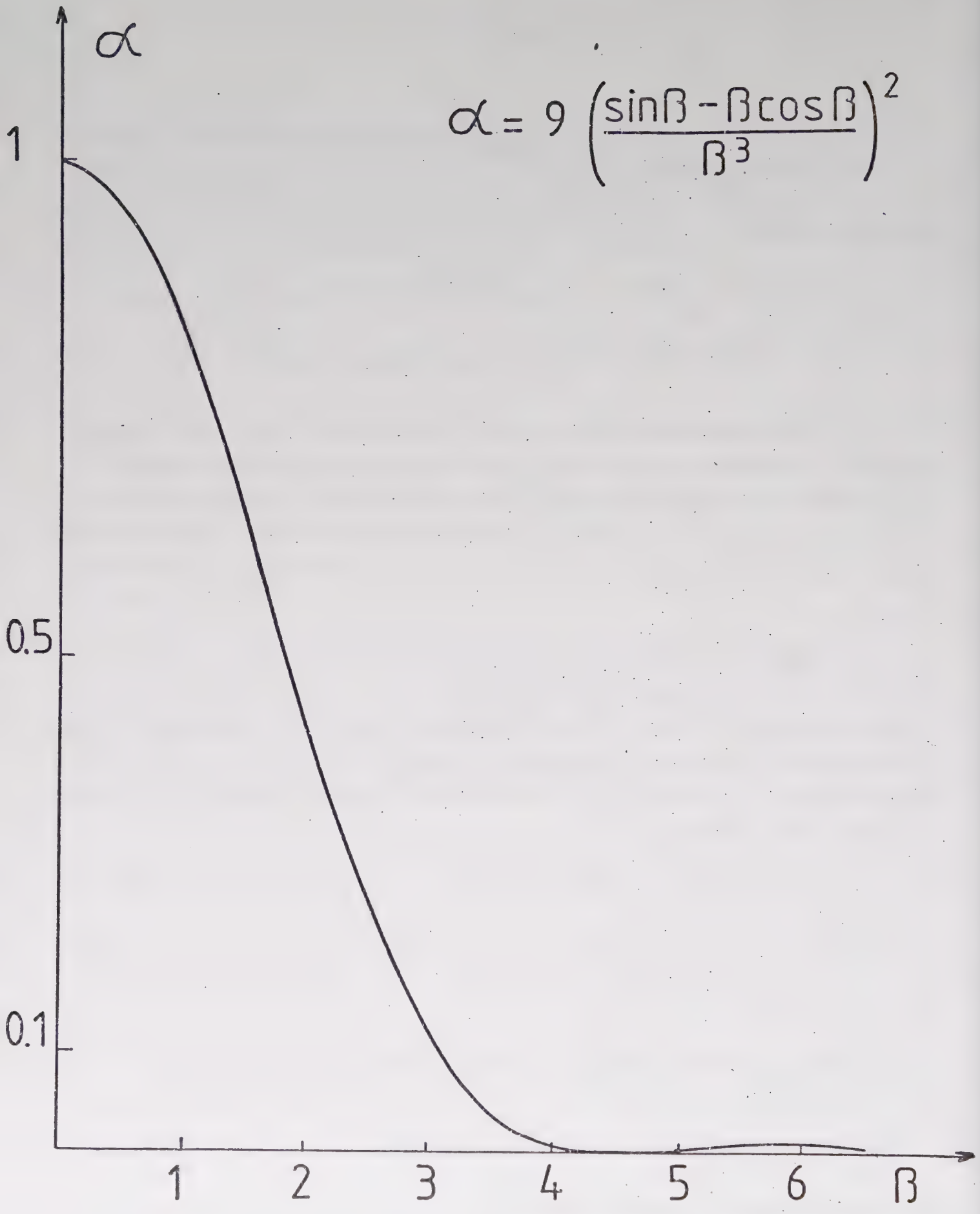


Figure VI.1 : Rapport $\alpha = f(R)/f(o)$ (voir texte) en fonction de la quantité $\beta = k_F R$.

de dispersion utilisée est applicable, en utilisant les valeurs de k_F tabulées par Kittel on trouve que cela concerne les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux lourds (calcium, strontium, barium)

b) cas des métaux de transition :

Dans ces métaux, on s'attend à ce que f(R) soit très petit car les bandes d sont assez plates,; en effet, dans la limite extrême d'une bande de valence infiniment étroite (niveau atomique) on trouverait que l'intégrale de $A_V(\omega, R)$ n'est non nulle que pour R = 0. Nous avons obtenu une grossière approximation de f(R)/f(0) en utilisant un calcul en liaisons fortes pour un cristal bcc (Treglia 1978). Dans tous les cas f(R)/f(0) est inférieur à 3 %.

c) cas d'une bande de valence pleine :

Il est possible de montrer (cf appendice 7) que l'intégration de $A_V(\omega, R)$ sur une bande pleine est exactement nulle : ce résultat est dû au fait que cette intégrale est reliée aux fluctuations de densité de charge, qui ne peuvent exister dans une bande pleine. f(R) est alors strictement nulle dans l'hypothèse où les éléments de matrice Auger sont constants sur la bande ; s'il n'en est pas tout à fait ainsi, nous estimons cependant que f(R)/f(0) reste très faible.

En conclusion, il apparaît que l'on doit tenir compte des effets d'interférence entre trous profonds dans les cas suivants :

- dans tous les cas pour les interférences intraatomiques
- pour les corps qui ont une bande de valence de caractère s-p non pleine avec $k_F R$ pas trop grand, et dans les conditions où les oscillations normales d'E.X.A.F.S. sont visibles, pour les interférences extraatomiques.
- dans les corps cités ci-dessus, les deux sortes d'inférences peuvent coexister si le trou profond a été créé sur un niveau dont le mopent orbital l est différent de zéro

3) Expérience de fluorescence :

Le mode Auger de désexcitation du trou n'est pas le seul qui puisse être concerné par un effet de cohérence entre sources. Le trou profond peut également se désexciter de manière radiative (fluorescence) ; il y a dans ce cas émission d'un photon dont l'énergie est caractéristique d'une transition entre deux niveaux atomiques. L'amplitude de probabilité du processus total s'écrit :

$$P(h) = \frac{\langle h|\ \vec{a}\vec{\nabla}|k\rangle\ \langle n|\ \vec{a}'\vec{\nabla}|h\rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_h - h\nu - i\eta} \qquad \text{(VI.21)}$$

où $\vec{a}$ est le potentiel vecteur de la radiation incidente et $\vec{a}'$ celui de la rédiation émise lorsqu'un électron effectue la transition du niveau n vers le niveau h. Il est possible de prédire que :

- il n'y aura jamais d'interférences extraatomiques importantes car la fonction d'onde n est localisée. Elle ne peut donc avoir de recouvrement simultanément avec h et h' distants de R

- les effets d'interférences intraatomiques seront similaires à ceux de l'effet Auger ; ils entraineront (i) une modification de la distribution spatiale et de la polarisation des photons émis et (ii) une modification de l'anisotropie de l'amplitude des oscillations d'E.X.A.F.S. vue par fluorescence (dans une telle expérience, tous les photons émis à une énergie donnée sont recueillis dans tout l'espace et quelle que soit leur polarisation ; le grand libre parcours moyen des photons incidents et émis la rend sensible seulement aux structures atomiques de volume).

D/ Considérations expérimentales.

L'analyse de Fourier du courant Auger, en présence d'interférences extraatomiques (equation VI.9) doit révéler des fréquences caractéristiques proches de 2R et R. Toutefois deux situations peuvent se présenter selon qu'il est ou non possible de détecter ces fréquences. Nous allons maintenant illustrer successivement chacune d'elle.

1) Analyse d'un métal simple (alcalins, Ca, Sr, Ba) :

Ces métaux sont ceux dans lesquels les effets d'interférences extraatomiques sont les plus importants. Lors de l'analyse en transformée de Fourier du courant Auger, il doit donc être possible de mettre en évidence un pic à la distance des premiers voisins, qui n'existerait pas dans une expérience d'absorption et qui est dû à ces effets. Selon toutes probabilités, le pic supplémentaire à la distance R_2 des seconds voisins disparaîtrait dans le pic d'E.X.A.F.S. à $2R_1$; il serait d'autre part extrêmement faible en raison de la rapide décroissance de f(R) avec R. Nous nous bornons donc à discuter les facteurs dont peut dépendre l'intensité du pic à R_1

a) Soustraction du fond continu :

Il est délicat expérimentalement de séparer la contribution des atomes voisins $\chi(k)$ de celle de la section efficace d'absorption de l'atome seul. Cette dernière, après la discontinuité du seuil, est généralement représentée par une fonction polynomiale monotone en k; et il est reconnu qu'un mauvais choix de cette fonction laisse subsister dans le signal des composantes de très basse fréquence en k, qui, après transformée de Fourier, apparaîtront sous l'aspect d'une bosse sans signification, à petit r. Cet effet risque de masquer le pic dû aux interférences extraatomiques. Toutefois, si ce dernier existe réellement, il devrait être impossible de le supprimer complètement en jouant seulement sur le fond continu.

b) E.X.A.F.S. atomique :

Nous avons mentionné au chapitre IV, les travaux de Holland (1978) et Manson (1980) qui prédisent que la section efficace d'absorption optique d'un atome seul présente des oscillations après le seuil dues à la diffusion du photoélectron par les couches électroniques externes ; cet effet est particulièrement marqué dans les atomes lourds. Les oscillations ont une phase $\sim 2k\bar{r}$ où $\bar{r}$ est la distance moyenne de la couche responsable de la diffusion. Or, pour les atomes lourds, $2\bar{r}$ doit être peu inférieur à R_1 distance des premiers voisins. Les pics correspondant à l'E.X.A.F.S. atomique et aux interférences extraatomiques risquent donc d'être confondus dans les corps où ces deux effets coexisteraient. Pour le moment, il ne semble pas que les oscillations d'E.X.A.F.S. atomiques aient été mises en évidence expérimentalement, et de toutes façons, nous ne pensons pas que leur contribution puisse être importante pour les éléments légers que nous avons cités. (Li, Na, K, Ca).

c) Fenêtre d'intégration :

Du choix de la fenêtre de l'intégrale de Fourier (k_{min}, k_{max}) va également dépendre l'intensité du pic à R_1. En effet, le rapport des amplitudes des oscillations d'E.X.A.F.S. et des oscillations extraatomiques, qui est égal à : $A(k).f(O)/R.f(R)$, diminue avec l'énergie du photoélectron. Si l'on déplace le seuil k_{min} d'intégration vers les hautes énergies, on doit donc renforcer le pic à R_1 au détriment du pic d'E.X.A.F.S. à $2R_1$.

En conclusion, il nous semble qu'il serait possible de vérifier nos prédictions en réalisant une expérience de rendement quantique par exemple sur le seuil K du calcium dans un échantillon métallique de calcium. La transformée de Fourier du

spectre obtenu pourrait présenter un pic supplémentaire situé environ à distance moitié de celui d'E.X.A.F.S. qui correspond aux premiers voisins. Une bonne soustraction du fond continu ainsi qu'un choix pertinent de la fenêtre d'intégration lors de la transformée de Fourier seraient nécessaires pour cette mise en évidence.

2) Analyse d'un système à plusieurs constituants :

Une situation où l'on ne pourrait pas observer le pic supplémentaire en transformée de Fourier, peut être illustrée par l'exemple suivant : imaginons que l'on fasse une expérience de S.E.X.A.F.S. sur le seuil d'un élément A adsorbé en monocouche sur un substrat composé d'atomes B. Si la distance la plus courte R_1 est la distance AB et la suivante R_2 la distance des premiers voisins AA, trois fréquences fondamentales d'oscillations peuvent être distinguées, auxquelles correspondent trois pics en transformées de Fourier : $2R_1$ et $2R_2$ pour les oscillations d'E.X.A.F.S. et R_2 pour les oscillations extraatomiques. Il faut noter que la fréquence R_1 n'apparaît pas car il ne peut y avoir interférence entre deux trous h et h' situés sur des atomes de nature chimique différente. Si l'on regarde les valeurs numériques plus précisément, en prenant par exemple celles correspondant à l'adsorption d'oxygène sur la face (111) de l'aluminium, on a : $R_1 = 1{,}8$ Å et $R_2 \simeq 2{,}9$ Å. Compte tenu de la largeur des pics et du léger déplacement de leurs positions par rapport aux valeurs $2R_1$ et R_2 qui est dû aux déphasages, il semble vraisemblable que le pic à R_2, s'il existe, sera confondu avec celui à $2R_1$.

Mais son existence peut se traduire par une mauvaise interprétation de l'expérience. En effet, après filtrage de la région $r \simeq R_2 \simeq 2R_1$ on risque d'interpréter la phase et l'amplitude des oscillations par la formule théorique suivante :

$$N_1' \frac{A(k)}{kR_1'^2} \sin(2kR_1' + 2\delta_1 + \theta)$$

alors que la forme réelle serait :

$$N_1 \frac{A(k)}{kR_1^2} \sin(2kR_1 + 2\delta_1 + \theta) + \frac{N_2}{kR_2} \frac{f(R_2)}{f(0)} \sin(kR_2 + 2\delta_1) \qquad \text{(VI.22)}$$

(Les expressions ci-dessus supposent que le rayonnement de photons n'est pas polarisé, mais il serait immédiat de les généraliser au cas d'une lumière polarisée). La conséquence pratique est donc une erreur sur la distance R_1 égale à $\Delta R = R_1' - R_1$ et sur le nombre de voisins $N_1' - N_1$. Pour connaître l'ordre de grandeur des effets, nous avons

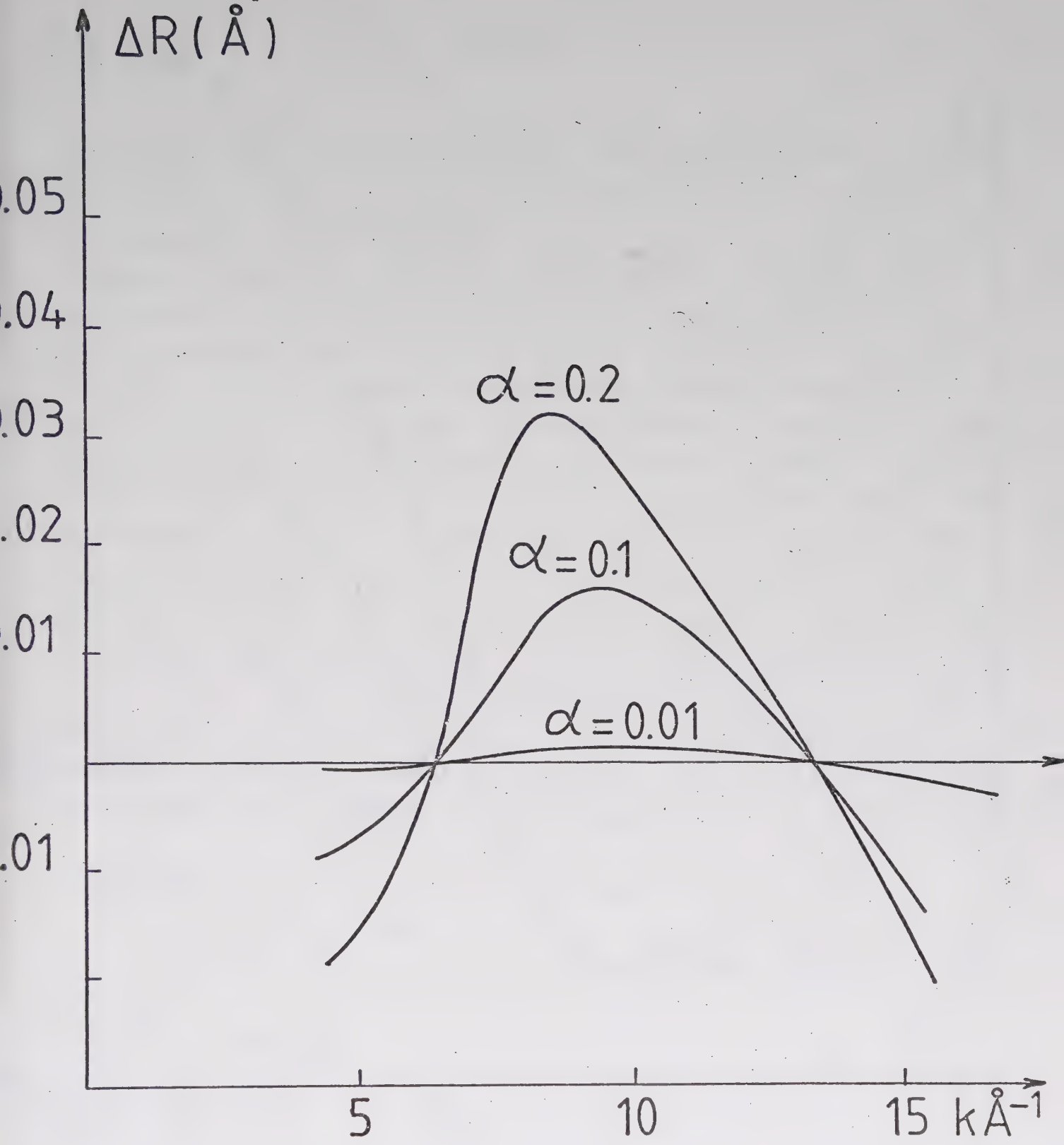


Figure VI.2 : erreur sur la distance $\Delta R = R' - R$ en Å commise en oubliant les interférences extraatomiques, en fonction du vecteur d'onde k du photoélectron en $Å^{-1}$; pour différentes valeurs du paramètre $\alpha = \frac{f(R_2)\ N_2}{f(o)\ N_1}$. Les valeurs numériques sont celles correspondant à une monocouche d'oxygène sur le face (111) de l'aluminium : R_1 = 1,8 Å R_2 = 2.9 Å.

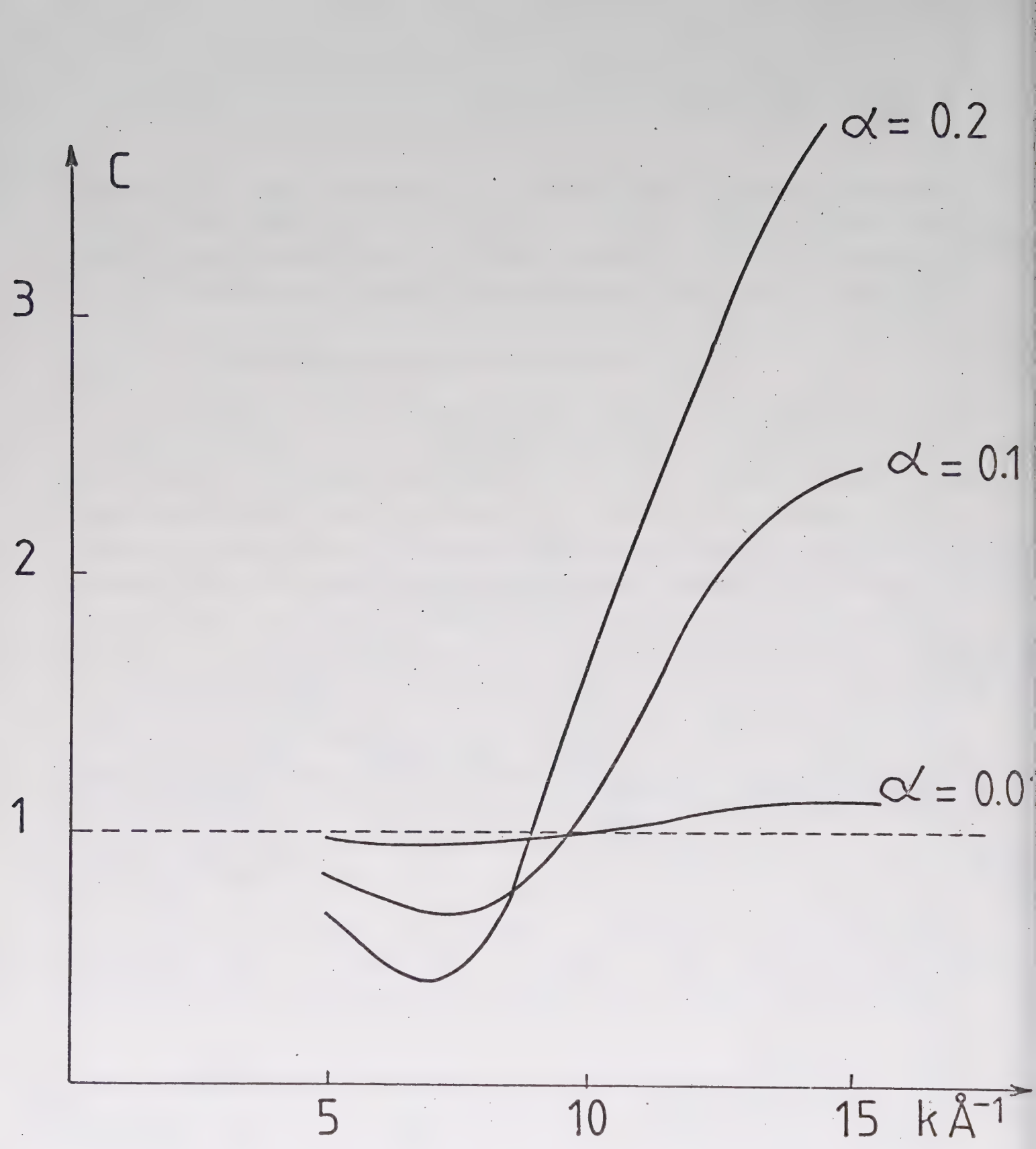


Figure VI.3 : Rapport du nombre de voisins déterminés N_1' au nombre réel N_1 en fonction de k en $\mathring{A}^{-1}$ dans les mêmes conditions que la figure VI.2.

fait une simulation numérique en prenant les valeurs de R_1 et R_2 citées ci-dessus et les déphasages de l'aluminium et de l'oxygène paramétrisés par Teo et Lee (1979). Nous avons tracé sur les figures VI.2 et VI.3 ΔR et $C = N_1'/N_1$ en fonction de k et pour différentes valeurs du paramètre $\alpha = N_2.f(R_2)/N_1.f(0)$. On trouve que ces fonctions présentent des oscillations de basse fréquence aveck dont la phase exacte dépend du choix de R_1, R_2 et des déphasages. L'erreur effectuée est donc positive ou négative selon les cas. En valeur absolue, on trouve que l'erreur sur la distance ΔR reste inférieure à .03 Å même pour des valeurs importantes de α ($\alpha \simeq 15$ %). Elle est donc négligeable dans la plupart des cas. Mais en ce qui concerne le nombre de voisins, l'erreur est beaucoup plus importante : même si l'on ne considère pas la région de haute énergie où C diverge à cause de la décroissance de A(k), on trouve que $|N_1' - N_1|/N_1 \sim 30$ % pour $5\ \text{Å}^{-1} < k < 10\ \text{Å}^{-1}$ et $\alpha = 10$ %. Si le nombre réel de voisins N_1 est trois, on peut donc trouver N_1' égal à 2 ou 4 selon le signe de $N_1' - N_1$, c'est à dire conclure que l'atome adsorbé est en position de pont ou quaternaire alors qu'il est en fait en position d'adsorption ternaire.

Sur cet exemple, nous avons voulu illustrer le fait que dans certaines situations physiques, l'existence des interférences extraatomiques peut conduire à une erreur sur le nombre de coordinance, c'est à dire à une détermination de géométrie d'adsorption fausse.

E/ Conclusion :

Nous avons discuté dans ce chapitre les conséquences de l'effet quantique d'interférence des trous profonds sur le S.E.X.A.F.S. lorsque l'émission Auger est induite par bombardement de photons, Nous avons montré que dans tous les cas, le courant électronique détecté en S.E.X.A.F.S. ne dépend pas de l'énergie du photon incident ni de sa polarisation de la même manière que la section efficace d'absorption optique et qu'il faut donc reconsidérer les formules habituelles d'E.X.A.F.S. . Nous estimons que les erreurs les plus graves qui peuvent résulter de l'oubli de cet effet, concernent la détermination du nombre de voisions d'un atome donné.

CONCLUSION

Nous avons développé un modèle semi classique de la dynamique de l'écrantage par les électrons de conduction d'un métal, du dipole trou-photoélectron créé dans une expérience d'absorption X. Ce modèle permet de construire un potentiel complexe et dépendant du temps dans lequel se déplacent les photoélectrons élastiques que nous étudions. Nous estimons que les améliorations les plus importantes que l'on pourrait y apporter concernent la prise en compte des excitations individuelles du gaz d'électrons libres dans les pôles de la constante diélectrique ainsi que l'abandon de la description semi classique de la trajectoire du photoélectron. L'étude des processus transitoires d'écrantage, qui traduisent l'adaptation progressive du gaz de Fermi à la nouvelle situation d'équilibre en présence du dipole, représente notre apport le plus original. Nous montrons que, quelle que soit l'énergie cinétique du photoélectron, ces processus persistent pendant un temps caractéristique t_o constant, dépendant uniquement de la fréquence de plasmons, mais que leur intensité varie avec la vitesse à laquelle se sépare le dipole. Entre l'instant $t = 0$ où il est créé, et l'instant t_o où son écrantage est réalisé, le trou est décrit par un pourcentage d'ionicité $\alpha(r, t)$ compris entre zéro et un. L'absence de processus transitoires aux petites vitesses du photoélectron et la diminution de l'intensité des pics de plasmons observés en photoémission X, ont la même origine physique, à savoir le phénomène d'interférences destructives entre les plasmons du trou et ceux du photoélectron. Enfin, nous avons mis en évidence une forte variation spatiale de la partie imaginaire du potentiel au voisinage du trou, qui rend le concept de libre parcours moyen du photoélectron inutilisable dans cette région de l'espace.

Nous avons appliqué ce modèle de relaxation des électrons de conduction au calcul des déphasages d'E.X.A.F.S., tout en estimant qu'il faudrait traiter l'écrantage et la diffusion du photoélectron par les atomes voisins de manière plus cohérente, et qu'il serait possible de raffiner d'avantage la généralisation du potentiel. Toutefois, ces améliorations ne devraient être envisagées qu'après une élaboration, même grossière, de la dynamique de l'écrantage par les électrons de coeur de l'atome et si une nécessité expérimentale se fait sentir. Nous avons rendu compte, au moins partiellement de l'important effet de courbure des déphasages à

basse énergie, qui a été observé expérimentalement. Nous attribuons le manque d'accor quantitatif avec l'expérience, en premier lieu, à l'oubli de la dynamique de l'écrantage atomique. Comme l'effet de relaxation des électrons de conduction n'est pas inclus dans les calculs de déphasages dont disposent généralement les expérimentateurs pour déterminer des distances dans des composés inconnus, nous avons évalué l'erreur systématique sur les distances qui résulte de cet oubli : nous trouvons qu'elle est d'autant plus grande que la couche étudiée est plus lointaine et que le signal expérimental est plus vite amorti au-dessus du seuil. Enfin, nous avons calculé la réduction d'amplitude de la fonction d'onde du photoélectron due aux pertes par excitation de plasmons ; c'est une contribution à la connaissance théorique de l'amplitude des oscillations d'E.X.A.F.S. qui reste, par ailleurs, jusqu'à présent très fragmentaire. Toute cette étude, en liaison avec de nombreux expérimentateurs d'E.X.A.F.S. nous a permis de réfléchir de manière globale aux fondements théoriques de cette technique, autant pour la détermination des structures de volume que de surface.

Remarquons enfin que ce travail peut apporter des réponses intéressantes dans l'étude de nombreux autres phénomènes physiques : citons par exemple l'étude de la variation avec l'énergie cinétique du photoélectron de l'intensité de certains satellites de corrélation (comme dans le cas du nickel) qui accompagnent la photoémission des bandes de valence ou des niveaux de coeur. Une description semiclassique du genre de celle que nous avons faite, pourrait également être élaborée pour expliquer certains processus d'émission ionique des solides qui dépendent de la vitesse de l'ion éjecté.

APPENDICE N° 1 : Calcul du potentiel $V(\vec{r}, t)$ subi par le photoélectron

Utilisant les hypothèses décrites au chapitre I, nous calculons le potentiel subi par un photoélectron de vitesse v. La densité initiale du trou et du photoélectron est :

$$n_o(\vec{r}, t) = e.\left(\delta(\vec{r}) - \delta(\vec{r} - \vec{v}t)\right).\theta(t) \qquad (AI.1)$$

soit après transformée de Fourier :

$$n_o(q, \omega) = \int d^3\vec{r}\, e^{-i\vec{q}\vec{r}} \int dt\, e^{-i\omega t}\, n(\vec{r}, t) = -ie\left(\frac{1}{\omega - i\varepsilon} - \frac{1}{\omega + \vec{q}.\vec{v} - i\varepsilon}\right) \qquad (AI.2)$$

Cette densité de charge induit un déplacement des électrons de conduction. Dans le formalisme de la constante diélectrique, la charge totale (charge initiale + charge déplacée) est :

$$n(q, \omega) = n_o(q, \omega)/\varepsilon(q, \omega) \qquad (AI.3)$$

A cette densité, il nous faut soustraire la densité de charge initiale du photoélectron, puisque nous souhaitons calculer le potentiel agissant sur celui-ci.

$$\tilde{n}(q, \omega) = n(q, \omega) - \frac{ie}{\vec{q}.\vec{v} + \omega - i\varepsilon} \qquad (AI.4)$$

$$q^2 V(q, \omega) = 4\pi \tilde{n}(q, \omega)$$

Nous obtenons le potentiel par transformée de Fourier inverse :

$$V(\vec{r}, t) = \int \frac{d^2\vec{q}}{8\pi^3} e^{i\vec{q}\vec{r}} \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega t} . \frac{4\pi \tilde{n}(q, \omega)}{q^2} \qquad (AI.5)$$

Pour clarifier le calcul, nous allons le séparer en deux dans la suite, et calculer d'une part le potentiel créé par la densité de charge totale due au trou, puis celui dû au photoélectron. Nous utilisons la constante diélectrique dans l'approximation à un pôle :

$$\frac{1}{\varepsilon(q, \omega)} = 1 + \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_{TF}(q, o)}\right). \frac{\omega_p}{\omega - \omega_p - i/\tau} \qquad (AI.6)$$

où $\varepsilon_{TF}(q, o)$ est la constante statique de Thomas Fermi

$$\varepsilon_{TF}(q, o) = 1 + \lambda^2/q^2 \qquad (AI.7)$$

1°) Potentiel créé par le trou :

Il est dû à la densité de charge totale :

$$\tilde{n}_1(q, \omega) = \frac{-ie}{\omega - i\varepsilon} . \frac{1}{\varepsilon(q, \omega)}$$

$$V_1(\vec{r},\ t) = \int \frac{d^3q}{8\pi^3}\, e^{i\vec{q}\vec{r}}\, \frac{4\pi}{q^2} \int \frac{d\omega}{2\pi}\, e^{i\omega t} \left(\frac{-ie}{\omega - i\varepsilon}\right) \cdot \left(1+\left(1-\frac{1}{\varepsilon_{TF}(q,o)}\right) \frac{\omega_p}{\omega-\Omega_p}\right) \qquad (AI.8)$$

en posant $\Omega_p = \omega_p + i/\tau$

L'intégration sur ω se fait tout d'abord, en utilisant les résultats suivants :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{e^{i\omega t}}{\omega - i\varepsilon} = i\theta(t)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{e^{i\omega t}}{\omega - i\varepsilon} \cdot \frac{\omega_p}{\omega - \Omega_p} = i\,\frac{\omega_p}{\Omega_p}\,\theta(t)\left(e^{i\Omega_p t} - 1\right) \qquad (AI.9)$$

le 1er terme de cette dernière intégrale est caractéristique des processus transitoires.

Ceci mène à

$$V_1(\vec{r},t) = \int \frac{d^3q}{8\pi^3}\, e^{i\vec{q}\vec{r}}\, \frac{4\pi e\,\theta(t)}{q^2} \left(1+\frac{\omega_p}{\Omega_p}(e^{i\Omega_p t}-1)\cdot\frac{\lambda^2}{\lambda^2+q^2}\right) \qquad (AI.10)$$

Puis l'intégration sur q se fait en remarquant que :

$$\int e^{i\vec{q}\vec{r}}\, \frac{d^3q}{8\pi^3} \cdot \frac{4\pi}{q^2} = \frac{1}{r} \qquad (AI.11)$$

$$\text{et} \int e^{i\vec{q}\vec{r}}\, \frac{d^3q}{8\pi^3}\, \frac{4\pi}{q^2\varepsilon_{TF}(q,\,o)} = \frac{e^{-\lambda r}}{r}$$

Le résultat final est :

$$\boxed{V_1(\vec{r},\ t) = e\theta(t)\left(\frac{e^{-\lambda r}}{r} + \left(\frac{1-e^{-\lambda r}}{r}\right)\left(1 - \frac{\omega_p}{\Omega_p} + \frac{\omega_p}{\Omega_p} e^{i\Omega_p t}\right)\right)} \qquad (AI.12)$$

2°) Potentiel dû au photoélectron :

Il est créé par la densité de charge :

$$n_2(\vec{q}\ \omega) = \frac{ie}{\omega + \vec{q}\vec{v} - i\varepsilon} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon(q,\omega)} - 1\right) \qquad (AI.13)$$

Il est égal à :

$$V_2(\vec{r},t) = \int \frac{d^3q}{8\pi^3} \cdot \frac{4\pi}{q^2}\, e^{i\vec{q}\vec{r}}\, \frac{\lambda^2}{\lambda^2+q^2} \int \frac{d\omega}{2\pi}\, e^{i\omega t}\, \frac{ie}{\omega+\vec{q}\vec{v}-i\varepsilon} \cdot \frac{\omega_p}{\omega-\Omega_p} \qquad (AI.14)$$

L'intégration sur ω conduit à :

$$\int \frac{d\omega}{2\pi}\, e^{i\omega t}\, \frac{ie}{\omega+\vec{q}\vec{v}-i\varepsilon} \cdot \frac{\omega_p}{\omega-\Omega_p} = \frac{-e\omega_p}{\Omega_p+\vec{q}.\vec{v}}\,\theta(t)\left(e^{i\Omega_p t} - e^{-i\vec{q}\vec{v}t}\right) \qquad (AI.15)$$

Le premier terme représente un processus transitoire, le second un processus permanent. Pour calculer ce potentiel, nous spécifions maintenant que $t > r/v$ et nous nous intéressons aux points de l'espace r tels que $\vec{r}$ soit parallèle à $\vec{v}$. Nous appelons x le cosinus de l'angle entre $\vec{q}$ et $\vec{r}$:

$$V_2(\vec{r},t)=-e\omega_p\theta(t)\int_0^{\infty}\frac{2\pi q^2\,dq}{8\pi^3}\;\frac{4\pi}{q^2}\int_{-1}^{+1}dx\;\frac{e^{i(qrx+\Omega_p t)}-e^{iqx(r-vt)}}{\Omega_p+qvx}\cdot\frac{\lambda^2}{\lambda^2+q^2} \qquad (AI.16)$$

ou encore :

$$V_2(\vec{r},t)=-e\omega_p\theta(t)\int_0^{1}dx\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{2\pi q^2\,dq}{8\pi^3}\cdot\frac{4\pi}{q^2}\cdot\frac{\lambda^2}{\lambda^2+q^2}\cdot\left(\frac{e^{i(qrx+\Omega_p t)}-e^{iqx(r-vt)}}{\Omega_p+qvx}\right) \qquad (AI.17)$$

L'intégration sur q se fait en utilisant les techniques classiques d'intégration dans le plan complexe. L'intégrale se sépare en deux parties : la première se fait dans le demi plan supérieur où le pôle est $q = i\lambda$; la seconde se fait dans le demi plan inférieur où les pôles sont $q = -i\lambda$ et $q = -\Omega_p/vx$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}dq\;\frac{\lambda^2}{\lambda^2+q^2}\;\frac{e^{i\Omega_p t}e^{iqxr}}{\Omega_p+qvx}=2i\pi\,\mathrm{Res}(q=i\lambda)=\pi\lambda e^{i\Omega_p t}\;\frac{e^{-\lambda xr}}{\Omega_p+i\lambda vx} \qquad (AI.18)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}dq\;\frac{\lambda^2}{\lambda^2+q^2}\;\frac{e^{iqx(r-vt)}}{\Omega_p+qvx}=-2i\pi\,\mathrm{Res}(q=-i\lambda)-2i\pi\,\mathrm{Res}(q=-\frac{\Omega_p}{vx})=\pi\left[\frac{\lambda e^{\lambda x(r-vt)}}{i\lambda vx}-\frac{i\lambda^2 vx}{\lambda^2v^2x^2+\Omega_p^2}e^{-\frac{i\Omega_p}{v}(r-vt)}\right]$$

soit en récapitulant :

$$V_2(\vec{r},t)=-e\omega_p\theta(t)\int_0^{1}dx\left(\frac{\lambda e^{i\Omega_p t-\lambda xr}}{\Omega_p+i\lambda vx}-\frac{\lambda e^{\lambda x(r-vt)}}{\Omega_p-i\lambda vx}+\frac{i\lambda^2 vx}{\lambda^2v^2x^2+\Omega_p^2}e^{-\frac{i\Omega_p}{v}(r-vt)}\right) \qquad (AI.19)$$

Pour calculer les deux premiers termes on utilise la relation

$$\int_a^b\frac{e^{-\alpha y}}{y}\,dy = E_1(\alpha a) - E_1(\alpha b) \qquad (AI.20)$$

où $E_1(z)$ est l'exponentielle intégrale définie par (Handbook of Mathematical functions 1965)

$$E_1(z) = \int_z^{\infty}\frac{e^{-t}}{t}\,dt \qquad (|\arg z| < \pi) \qquad (AI.21)$$

Le chemin d'intégration évite l'origine et ne doit pas couper l'axe réel négatif ; ceci mène au résultat :

$$\boxed{V_2(r,t)=ie\lambda\theta(t).\frac{\omega_p}{\lambda v}\,e^{i\Omega_p(t-\frac{r}{v})}\cdot\left[E_1(-i\Omega_p\tfrac{r}{v})-E_1(-\lambda r-i\Omega_p\tfrac{r}{v})+E_1(-\tfrac{i\Omega_p}{v}(r-vt))-E_1\left((-\lambda-\tfrac{i\Omega_p}{v})(r-vt)\right)-\mathrm{Log}(1+\tfrac{\lambda^2v^2}{\Omega^2_p})\right]} \qquad (AI.22)$$

NB : Il faut remarquer que nous avons prolongé l'intégration sur q jusqu'à l'infini au lieu de l'arrêter à q_c, vecteur de coupure des plasmons. Nous estimons que l'erreur ainsi introduite est faible dans la mesure où : (i) le résultat est physiquement acceptable et (ii) les valeurs de q qui jouent un rôle important dans les intégrations sont les valeurs des pôles $q = \pm i\lambda$ et $q = -\Omega_p/\lambda v$; elles sont

inférieures à q_c pour toutes les vitesses du photoélectron qui correspondent à une photoexcitation dans une région non immédiatement voisine du seuil

Cas particuliers :

1/ $r = vt$

$$V_2(r,t=\frac{r}{v})=e\lambda\theta(t)\ \frac{i\omega_p}{\lambda v}\ \left(E_1(-i\Omega_p\frac{r}{v})-E_1(-\lambda r-\frac{i\Omega_p r}{v})-\mathrm{Log}(1+\frac{i\lambda v}{\Omega_p})\right) \qquad \text{(AI.23)}$$

2/ $\tau = \infty$ soit $\Omega_p = \omega_p$

$$V_1(\vec{r},t) = e\theta(t).\left(\frac{e^{-\lambda r}}{r} + e^{i\omega_p t}\ \left(\frac{1-e^{-\lambda r}}{r}\right)\right) \qquad \text{(AI.24)}$$

APPENDICE N° 2 : Limite adiabatique de l'écrantage

Nous voulons démontrer que le pourcentage d'ionicité $\alpha(r,t = r/v)$ n'est pas nul dans la limite v = 0, lorsque les fonctions d'onde du trou et du photoélectron ont un mauvais recouvrement. Pour cela nous utilisons le même modèle que dans les chapitres I et II où les charges sont ponctuelles mais nous supposons que le trou apparaît au point $\vec{r} = -\vec{a}$ et l'électron au point r = 0. La densité de charge initiale est donc :

$$n_o(\vec{r}, t) = e\left[\delta(\vec{r} + \vec{a}) - \delta(\vec{r} - \vec{v}t)\right]\theta(t) \qquad \text{(AII.1)}$$

La démonstration suit les lignes de l'appendice n° 1.

1°) Potentiel dû au trou :

Il suffit pour l'obtenir de remplacer dans l'expression(AI.24) r par $|\vec{r} + \vec{a}|$, ce qui donne :

$$V_1(\vec{r}, t) = e\theta(t).\left[\frac{e^{-\lambda|\vec{r} + \vec{a}|}}{|\vec{r} + \vec{a}|} + e^{i\omega_p t}\left(\frac{1 - e^{-\lambda|\vec{r} + \vec{a}|}}{|\vec{r} + \vec{a}|}\right)\right] \qquad \text{(AII.2)}$$

2°) Potentiel dû au photoélectron :

Il est obtenu en prenant les formes asymptotiques des exponentielles intégrales dans l'équation(AI.23), valables lorsque v tend vers zero. On obtient :

$$V_2(\vec{r}, t) = -e\lambda - e\theta(t)\left(\frac{1 - e^{-\lambda r}}{r}\right)e^{i\omega_p t} \qquad \text{(AII.3)}$$

3°) Pourcentage d'ionicité :

Il est défini par la forme suivante de la partie réelle du potentiel total :

$$V(r) = e\theta(t).\left[\frac{e^{-\lambda|\vec{r} + \vec{a}|}}{|\vec{r} + \vec{a}|} + \left(\frac{1 - e^{-\lambda|\vec{r} + \vec{a}|}}{|\vec{r} + \vec{a}|}\right)\alpha(r, t)\right] + V_{xc} \qquad \text{(AII.4)}$$

On déduit donc que :

$$\lim_{v \to 0} \alpha(r, t) = e^{i\omega_p t}.\left[1 - \left(\frac{1 - e^{-\lambda r}}{r}\right)\left(\frac{|\vec{r} + \vec{a}|}{1 - e^{-\lambda|\vec{r} + \vec{a}|}}\right)\right] \qquad \text{(AII.5)}$$

Ce résultat fait apparaître de manière manifeste que, à vitesse nulle, le pourcentage d'ionicité ne s'annule que si le trou et le photoélectron sont créés au même point de l'espace (a = 0). Le critère d'existence du domaine d'adiabaticité de l'écrantage s'écrit donc :

$$a\lambda \ll 1 \qquad \text{(AII.6)}$$

Il est difficile d'évaluer un ordre de grandeur de a dans des cas réalistes ; cependant, on ne s'attend pas à ce que ce genre de condition soit réalisée pour l'écrantage extraatomique. D'ailleurs, il n'y a pas d'exemple à notre connais-

connaissance où l'on ait observé des pics de plasmons en photoémission ultra-violette, ce qui constitue une preuve expérimentale de notre assertion.
Par contre, les longueurs d'écran dans l'atome sont certainement beaucoup plus petites que dans le solide et il ne nous semble pas impossible d'une situation où $a\lambda' \sim 1$ puisse se rencontrer.

APPENDICE N° 3 : Formulation simplifiée de l'E. X. A. F. S.

Nous calculons la fonction de Green $G(\vec{r}, \vec{r}')$ de l'électron de vecteur d'onde k dans l'état final de la transition optique, pour $|\vec{r}|$ et $|\vec{r}'|$ inférieurs au rayon atomique. Appelons $R_L(\vec{r})$ et $M_L^+(\vec{r})$ ($R_L(\vec{r}) = R_L(r)\, Y_\ell(\theta,\phi)$ respectivement la solution stationnaire (non divergente à l'origine) et la solution en ondes sortantes de l'équation de Schroedinger du potentiel de l'atome central, pour la valeur L = (l, m) du moment orbital. Si l'atome central était seul dans l'espace, on aurait la relation habituelle :

$$G(\vec{r}, \vec{r}'') = k \sum_L R_L(\vec{r})\, M_L^+(\vec{r}'') \qquad |\vec{r}''| > |\vec{r}| \qquad \text{(AIII.1)}$$

L'équation (AIII.1) peut s'écrire de manière équivalente, en changeant d'origine $\vec{r}'' = \vec{R} + \vec{\rho}$

$$G(\vec{r}, \vec{R}+\vec{\rho}) = k \sum_L R_L(\vec{r}) e^{i\delta_L} \sum_{L'L''} J_{L''}(\vec{\rho})\, 4\pi C_{LL'L''}\, H_{L'}(\vec{R})\, i^{L-L'-L''} \qquad \text{(AIII.2)}$$

Dans cette expression, $J_L(\vec{\rho})$ et $H_L(\vec{\rho})$ sont respectivement la fonction de Bessel stationnaire du premier ordre et la fonction de Bessel en ondes sortantes de second ordre, associées à l'harmonique sphérique $Y_\ell^m(\theta,\phi)$. $C_{LL'L''}$ est le coefficie de Gaunt :

$$C_{LL'L''} = \int d\Omega\, Y_\ell^m(\Omega)\, Y_{\ell'}^{m'}(\Omega)\, Y_{\ell''}^{m''*}(\Omega) \qquad \text{(AIII.3)}$$

Si, à la distance $\vec{R}$ de l'atome central se trouve un second atome (pas nécessairement décrit par le même potentiel), la fonction d'onde $J_{L''}(\rho)$ se fait diffuser ; une partie est réfléchie hors de l'atome, l'autre est transmise et pénètre dans l'atome. La condition de raccordement à la surface de l'atome s'écrit :

$$J_{L''}(\vec{\rho}) + \left(\frac{e^{2i\delta_{\ell''}} - 1}{2i}\right) H_{L''}(\vec{\rho}) = e^{i\delta_{\ell''}} R_{L''}(\vec{\rho}) \qquad \text{(AIII.4)}$$

Tenant compte de cette onde diffusée dans l'expression de la fonction de Green, on effectue un nouveau changement d'origine :

$$\vec{\rho} = \vec{r}' - \vec{R} \qquad (|\vec{r}'| > |\vec{r}|)$$

$$G(\vec{r},\vec{r}') = k \sum_L R_L(\vec{r}) \Big(M_L^+(\vec{r}') + e^{i\delta_L} \sum_{L'L''} 4\pi C_{LL'L''}\, H_{L'}(\vec{R})\, i^{L-L'-L''} \cdot \left(\frac{e^{2i\delta_{\ell''}} - 1}{2i}\right) \times \sum_{L_1 L_2} J_{L_2}(\vec{r}')\, 4\pi\, C_{L''L_1L_2}\, H_{L_1}(-\vec{R})\, i^{L''-L-L_2} \Big) \qquad \text{(AIII.5)}$$

Au voisinage de l'atome central, l'onde $J_{L_2}(\vec{r}')$ se fait à nouveau diffuser. En écrivant le raccordement d'une manière analogue à l'équation (AIII.4), on trouve que la partie finalement transmise dans l'atome central est :

$$G(\vec{r},\vec{r}')=k\sum_{L} R_L(\vec{r})\Big(M^+_L(\vec{r}')+e^{i\delta_L}\sum_{L'L''} 4\pi C_{LL'L''}\, H_{L'}(\vec{R})\, i^{L-L'-L''}\left(\frac{e^{2i\delta_{\ell''}}-1}{2i}\right)\times$$

$$\times \sum_{L_1L_2} R_{L_2}(\vec{r}')e^{i\delta_{L_2}}\, 4\pi\, C_{L''L_1L_2}\, H_{L_1}(-\vec{R})\, i^{L''-L_1-L_2}\Big) \qquad \text{(AIII.6)}$$

Cette formule est exacte tant que un seul voisin joue un rôle ; elle correspond à la description dite en ondes sphériques de Lee et Pendry. Toutefois, lorsque l'on peut utiliser la forme asymptotique des fonctions de Bessel $H_{L'}(\vec{R})$ et $H_{L_1}(-\vec{R})$, elle se simplifie :

$$H_{L'}(\vec{R}) = Y^{m'}_{\ell'}(\hat{R}).\ \frac{e^{i(kR-\ell'\frac{\pi}{2})}}{kR} \qquad \text{(AIII.7)}$$

Les sommations sur L' et L_1 conduisent à $\Omega = \hat{R}$ et $\Omega' = -\hat{R}$ où Ω et Ω' sont les variables d'intégration dans chacun des coefficients de Gaunt. La somme sur L" fait apparaître le facteur de rétrodiffusion :

$$f(\pi) = \sum_{L''} (2\ell''+1)\left(\frac{e^{2i\delta_{\ell''}}-1}{2i}\right) P_{\ell''}(-1) \qquad \text{(AIII.8)}$$

L'expression finale est :

$$G(\vec{r},\vec{r}')=k\sum_{LL_2} R_L(\vec{r})\Big(M^+_{L_2}(\vec{r}')\delta_{LL_2}+R_{L_2}(\vec{r}')\, Y_L(\hat{R})Y^*_{L_2}(-\hat{R})\,\frac{f(\pi)}{kR^2}e^{2ikR+i\delta_{\ell}+i\delta_{\ell_2}}\Big) \qquad \text{(AIII.}$$

Cas particuliers :

- Le trou a un moment orbital $\ell_o = 0$ ($\theta = (\vec{\varepsilon}, \vec{R})$)

$$\text{Im } G(\vec{r},\vec{r}') = kR_1(\vec{r})\, R_1(\vec{r}')\left(1-\frac{3\cos^2\theta}{kR^2}|f(\pi)|\sin(2kR+2\delta_1+\arg f(\pi))\right)$$

- le trou a un moment orbital $\ell_o=0$ et le rayonnement n'est pas polarisé :

$$\text{Im } G(\vec{r},\vec{r}')=kR_1(\vec{r})\, R_1(\vec{r}')\left(1-\frac{N}{kR^2}|f(\pi)|\sin(2kR+2\delta_1+\arg f(\pi))\right)$$

- le trou a un moment orbital $\ell_o = 1$

$$\chi(k) = \Big(\langle 1|2\rangle\langle 0|1\rangle \frac{\sin(2kR + \delta_{02})}{kR^2} |f(\pi)| (1 - 3\cos^2\theta)$$

$$+ \frac{|\langle 2|1\rangle|^2}{2} \frac{\sin(2kR+\delta_2)}{kR^2} |f(\pi)| (1+3\cos^2\theta)$$

$$+ \frac{|\langle 0|1\rangle|^2}{2} \frac{\sin(2kR+\delta_o)}{kR^2} |f(\pi)| \Big) \cdot \frac{1}{|\langle 2|1\rangle|^2 + \frac{1}{2} |\langle 0|1\rangle^2}$$

avec les notations

$$\langle 1|2\rangle = \int r^2 dr R_1(r) R_2(r).r$$

$$\langle 0|1\rangle = \int r^2 dr R_o(r) R_1(r).r$$

$$\delta_{02} = \delta_{\ell=0} + \delta_{\ell=2} + \arg f(\pi)$$

$$\delta_2 = 2\delta_{\ell=2} + \arg f(\pi)$$

$$\delta_0 = 2\delta_{\ell=0} + \arg f(\pi)$$

APPENDICE N° 4 : Largeur du niveau profond en E.X.A.F.S.

La dérivation de la formule de l'E.X.A.F.S. faite dans l'appendice précédent suppose que l'énergie cinétique du photoélectron est exactement définie. Cependant, lorsque le faisceau de lumière n'est pas monochromatique (énergie $\hbar\omega \pm \hbar\Delta\omega$) ou lorsque le temps de vie $1/\Gamma$ du trou profond n'est pas infini, il y a une incertitude sur l'énergie cinétique de l'ordre de $\hbar\Delta\omega$ ou Γ . Pour simuler cet effet, nous convolons maintenant le spectre E.X.A.F.S. par une lorentzienne de largeur Γ. On obtient en unités atomiques :

$$\chi'(k_o) = \int_o^\infty \frac{\chi(k)}{k^2 - k_o^2 - i\Gamma}\, d(k^2) \qquad \text{(AIV.1)}$$

Si l'on définit la fonction $\chi(k)$ par son amplitude $A(k)$ et sa phase $\phi(k)$, l'effet de la convolution est d'apporter une correction à l'amplitude et à la phase qui s'écrit dans la limite où $\Gamma << k_o^2$ et où l'on néglige le pôle complexe de $A(k)$:

$$\chi'(k) = A(k)\, e^{-\frac{\Gamma}{2k}\frac{d\phi(k)}{dk}}\, e^{i\left(\phi(k) + \frac{\Gamma}{2k}\frac{d}{dk}\,\mathrm{Log}\,A(k)\right)} \qquad \text{(AIV.2)}$$

Comme la phase est presque linéaire en k, $\phi(k) = 2kR + 2\delta_1 + \arg f(\pi)$ la correction d'amplitude a la forme d'un facteur de libre parcours moyen

$$e^{-\frac{\Gamma}{2k}\frac{d\phi}{dk}} \# e^{-\frac{\Gamma R}{k}} \qquad \text{(AIV.3)}$$

La correction de phase a une expression plus compliquée car elle dépend de la variation exacte de l'amplitude de rétrodiffusion avec le vecteur d'onde k, que nous empruntons à Teo et Lee

$$|f(\pi)| = \alpha/\left(1 + \beta^2 (k - c)^2\right) \qquad \text{(AIV.4)}$$

On trouve alors que :

$$\phi'(k) = \phi(k) + \frac{\Gamma}{2k}\left(-\frac{2\beta^2(k-c)}{1+\beta^2(k-c)^2} - \frac{1}{k} - 4\sigma^2 k + 2R\frac{d}{dk}\,\mathrm{Log}\,\lambda(k)\right) \qquad \text{(AIV.5)}$$

Tous les termes décroissent avec l'énergie cinétique du photoélectron sauf celui qui contient le facteur de Debye-Waller σ^2

N.B. Si l'amplitude de rétrodiffusion présente un maximum en k = c de largeur $\Delta k = 1/\beta$ (cf equation (AIV.4)) l'ordre de grandeur du rapport des résidus de l'intégrale (AIV.1) respectivement en $c + i/\beta$ et $k_o + i\Gamma/2k_o$ vaut :

$$\left| \frac{\text{Res } (k = c + \frac{i}{\beta})}{\text{Res } (k = k_o + \frac{i\Gamma}{2k_o})} \right| \sim \left| \frac{e^{-\frac{2R}{\beta}}}{e^{-\frac{R\Gamma}{k_o}}} \right|$$

Comme pour tous les cas usuels rencontrés en E.X.A.F.S. $\frac{1}{\beta} >> \frac{\Gamma}{2k_o}$ et $\frac{2R}{\beta} << 1$. Ce rapport de résidus est très faible ; il est donc justifié de ne considérer que le pôle $k = k_o + i\Gamma/2k_o$ dans l'équation (AIV.2).

APPENDICE N° 5 : Probabilité de transition optique quand l'état final n'est pas stationnaire

Nous voulons établir l'expression de la probabilité de transition optique lorsque les fonctions propres de l'état final ne sont pas stationnaires. Soit un système décrit par les fonctions propres ψ_o, $\psi_1 \ldots \psi_n(r,t)$. Au temps $t = 0$, le système est dans l'état $\psi_o(r, t)$; celui-ci est supposé correspondre à un niveau suffisamment profond pour ne pas ressentir la partie dépendante du temps de l'interaction, soit $\psi_o(r, t) = |\, 0\rangle e^{-iE_o t/\hbar}$. On le perturbe par une petite interaction avec un champ de photons monochromatiques de fréquence ω. La fonction d'onde du système au bout d'un temps $t > 0$ assez long s'obtient par une technique de perturbations dépendant du temps, de la manière suivante :

$$\psi = \sum_n a_n(t)\, \psi_n(t)$$

$$\text{avec } \frac{i\hbar\, \partial\psi_n}{\partial t} = H_o\, \psi_n \qquad \text{(AV.1)}$$

$$\text{et } \frac{i\hbar\partial\psi}{\partial t} = (H_o + h_1 e^{i\omega t})\psi$$

Les fonctions d'onde ψ_n formant une base orthonormée, quel que soit t, si l'hamiltonien est hermitique $\langle\psi_n(rt)|\, \psi_n(r,t)\rangle = \delta_{nm}$, on a donc :

$$i\hbar \frac{da_n}{dt} = \sum_m a_m(t)\, e^{i\omega t} \langle\psi_n\, |h_1|\, \psi_m\rangle \qquad \text{(AV.2)}$$

Au premier ordre en perturbation, on ne tient compte dans le second membre que du terme m = 0 pour lequel $a_m(t) \simeq 1$

$$i\hbar \frac{da_n}{dt} = e^{i\omega t} \langle\psi_n\, |h_1|\, \psi_o\rangle = e^{i(\omega + \frac{E_o}{\hbar})t} \langle\psi_n|h_1|0\rangle \qquad \text{(AV.3)}$$

La probabilité par unité de temps de la transition optique est donnée par la dérivée par rapport au temps de la population de l'état final :

$$W = \frac{d}{dt} \sum_n |a_n(t)|^2 = 2\, \text{Ré} \sum_n a_n^*(t)\, \frac{da_n}{dt}$$

$$= \frac{2}{\hbar^2}\, \text{Ré} \sum_n \int_o^t e^{i(\omega + \frac{E_o}{\hbar})(t-t')} \langle 0|h_1^+|\psi_n(t')\rangle\langle\psi_n(t)|h_1|0\rangle dt' \qquad \text{(AV.4)}$$

$$= \frac{2}{\hbar^2}\, \text{Im} \int_o^t e^{i(\omega + \frac{E_o}{\hbar})(t-t')} \langle 0|h_1^+\, G(r',t',r,t) h_1|0\rangle\, dt'$$

Nous avons introduit dans cette dernière expression la fonction de Green :

$$G(r',t',r,t) = \sum_n i\, \psi_n(r't')\, \psi_n^*(r,t)\, \theta(t-t') \qquad \text{(AV.5)}$$

Pour des temps t assez longs, l'intégrale (AV,4) donne la transformée de Fourier de la fonction de Green dans l'état final de la transition pour la fréquence $\omega + E_o/\hbar$

$$\boxed{W = \frac{2}{\hbar^2} \langle 0 |\, h_1^+\, \mathrm{Im}\, G(r',r,\, \omega + \frac{E_o}{\hbar})\, h_1 |\, 0 \rangle} \qquad \text{(AV,6)}$$

Le résultat classique de la règle d'or de Fermi, se retrouve dans le cas particulier où les fonctions d'onde ont la forme stationnaire :
$\psi_n(r,t) = |\, n > e^{-\frac{iE_n}{h}}$. Alors la fonction de Green est égale à :

$$\mathrm{Im}\, G(r',r,\omega + \frac{E_o}{\hbar}) = \sum_n |\, n\rangle\, \delta(E_n - E_o - \hbar\omega)\ \langle n\, |$$

et la probabilité de transition est

$$W = \frac{2}{\hbar^2} \sum_n |\langle 0 \mid h_1 \mid n\rangle|^2\, \delta(E_n - E_o - \hbar\omega)$$

APPENDICE N° 6 : Calcul de la fonction de Green $G_{\varepsilon_k}(\vec{r}, \vec{r}'+\vec{R})$

Nous calculons la fonction de Green $G_{\varepsilon_k}(\vec{r}, \vec{r}' + \vec{R})$ qui intervient dans l'expression du courant Auger en présence des interférences extraatomiques. Les notations sont les mêmes que dans l'appendice n° 3 jusqu'à l'équation suivante :

$$G(\vec{r},\vec{r}'+\vec{R})=k \sum_{L} R_L(\vec{r}) e^{i\delta_L} \sum_{L'L''} J_{L''}(\vec{r}')\, 4\pi\, C_{LL'L''}\, H_{L'}(\vec{R})\; i^{L-L'-L''}$$

$$J_{L''}(\vec{r}') + \left(\frac{e^{2i\delta_{\ell''}}-1}{2i}\right) H_{L''}(\vec{r}') = e^{i\delta_{\ell''}} R_{L''}(\vec{r}') \qquad \text{(AVI.1)}$$

Comme ce sont maintenant les valeurs de r' plus petites que le rayon atomique qui nous intéressent, on obtient immédiatement :

$$G(\vec{r},\vec{r}'+\vec{R}) = k \sum_{LL''} R_L(\vec{r})\, R_{L''}(\vec{r}')\, e^{i(\delta_L+\delta_{L''})} \cdot \sum_{L'} 4\pi\, C_{LL'L''} i^{L-L'-L''} H_{L'}(\vec{R}) \qquad \text{(AVI.2)}$$

Cette formule ne renferme pas d'approximations. Si l'on peut utiliser la forme asymptotique de la fonction de Bessel $H_{L'}(\vec{R}) = Y_{L'}(\hat{R})\, \frac{e^{i(kR-\ell'\pi/2)}}{kR}$

il est facile d'effectuer la somme sur L' et l'on obtient :

$$G(\vec{r},\vec{r}'+\vec{R})=k \sum_{LL''} R_L(\vec{r})\, R_{L''}(\vec{r}')\, \frac{e^{i(kR+\delta_L+\delta_{L''})}}{kR}\, Y_L(\hat{R})\, Y_{L''}(\hat{R})\, 4\pi i^{L-L''} \qquad \text{(AVI.3)}$$

En particularisant au cas où le trou profond a un caractère orbital $\ell = 0$, les seules valeurs possibles pour L et L" sont L = 1 et L" = 1. Ce qui conduit à

$$G(\vec{r},\vec{r}'+\vec{R}) = - kR_1(\vec{r})\, R_1(\vec{r}')\, \frac{3\cos^2\theta}{kR} \sin(kR + 2\delta_1) \qquad \text{(AVI.4)}$$

où θ repère la direction de $\vec{R}$ par rapport au vecteur polarisation de la lumière. Il serait possible de poursuivre le calcul en tenant compte de chemins plus compliqués entre les deux atomes, par exemple des chemins passant par un troisième atome. Cependant le facteur d'amplitude serait plus petit pour deux raisons : tout d'abord, il faudrait faire intervenir des facteurs de diffusions $f(\theta)$ avec $\theta \neq \pi$ et $\theta \neq 0$ où :

$$f(\theta) = \sum_{\ell} (2\ell+1) \left(\frac{e^{2i\delta_\ell}-1}{2i}\right) P_\ell(\cos\theta) \qquad \text{(AVI,5)}$$

Or ces facteurs sont connus pour être faibles ; d'autre part, le chemin L total parcouru par l'électron serait plus long ; en raison des collisions inélastiques l'amplitude serait réduite par un facteur $e^{-\gamma L}$ où $1/\gamma$ est le libre parcours moyen du photoélectron.

APPENDICE N° 7 : Calcul de $\int_o^{\varepsilon_F} A_V(\omega,R)d\omega$ pour une bande pleine

Nous démontrons que cette intégrale est nulle lorsque la bande de valence considérée est pleine. Notre démonstration utilise un développement en moments des termes diagonaux de l'opérateur de Green :

$$G(\omega) = \left(\omega - H - i\eta \right)^{-1} \qquad \text{(AVII,1)}$$

Nous relions donc tout d'abord la densité spectrale $A_V(\omega,R)$ à l'opérateur de Green. Introduisons les fonctions d'onde $|O\rangle$ et $|R\rangle$ définies par :

$$\begin{aligned} |O\rangle &= \psi(\vec{r}) = \sum_k u_k(\vec{r}) \\ |R\rangle &= \psi(\vec{r}+\vec{R}) = \sum_k u_k(\vec{r})\, e^{i\vec{k}\vec{R}} \end{aligned} \qquad \text{(AVII,2)}$$

où $\psi(r)$ est normalisée et a été développée en fonctions de Bloch $u_k(\vec{r})$. De manière évidente on a :

$$A_V(\omega,R) = \sum_k e^{i\vec{k}\vec{R}}\, \delta(\omega-\varepsilon_k) = \langle O|\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\, G(\omega)\ |R\rangle \qquad \text{(AVII.3)}$$

A partir des fonctions $|O\rangle$ et $|R\rangle$, on construit la fonction normalisée

$$\left|\frac{O+R}{\sqrt{2}}\right\rangle = \frac{|O\rangle + |R\rangle}{\sqrt{2}} .$$

$$\left\langle\frac{O+R}{\sqrt{2}}\right| G(\omega) \left|\frac{O+R}{\sqrt{2}}\right\rangle = \frac{1}{2}\langle O|G(\omega)|O\rangle + \frac{1}{2}\langle R|G(\omega)|R\rangle + \langle O|G(\omega)|R\rangle \qquad \text{(AVII.4)}$$

Dans une description en moments, le moment d'ordre zero de $\langle O|\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}G(\omega)|R\rangle$ correspond à l'intégrale de $A_V(\omega,R)$ sur la bande complète. Or la relation (AVII.4) permet de relier ce moment à ceux d'ordre zéro de $\langle O|G(\omega)|O\rangle$, $\langle R|G(\omega)|R\rangle$ et $\left\langle\frac{O+R}{\sqrt{2}}\right| G(\omega) \left|\frac{O+R}{\sqrt{2}}\right\rangle$ grâce au théorème d'addition des moments. On a :

$$\int_o^{\varepsilon_F} A_V(\omega,R)\, d\omega = \frac{1}{\pi}\left(\mu^o_{\left(\frac{O+R}{\sqrt{2}}\right)} - \frac{1}{2}\mu^o_O - \frac{1}{2}\mu^o_R\right) \qquad \text{(AVII.5)}$$

Mais d'autre part, les trois moments d'ordre zéro du second membre sont tous égaux à 1 car les fonctions d'onde correspondantes sont normalisées. En conséquence :

$$\boxed{\int_o^{\varepsilon F} A_V(\omega,R)d\omega = 0 \quad \text{pour une bande pleine.}} \qquad \text{(AVII.6)}$$

REFERENCES

INTRODUCTION-

P.W. Anderson 1967 Phys Rev. Lett. 18 p 1049

A. Blandin, J.L. Déplanté 1962 J. Phys. Rad. 23 p 609

J.J. Chang, D.C. Langreth 1973 Phys. Rev. B8 p 4638

D. Chastenet 1980 Thèse de doctorat d'état (Paris) et références citées

J.L. Déplanté, A. Blandin 1963 J. Phys. Chem. Sol. 26 p 381

S. Doniach, M. Sunjic 1970 J. of Phys. C3 p.285

S.A. Flodstrom 1977 J. Vac. Sci. Techn. 14 p 303

A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, J. M. Esteva 1979 J. of Phys. F9 p 2143

J. Friedel 1952 Phil. Mag. 43 p 153

H. Launois 1978, communication privée

J. Lindhard 1954 Det. Kong. Danske Vid. Selsk. Mat. Fys. Med. 28 p 1

G. D. Mahan 1967 Phys. Rev. 163 p 612

M. Natta, P. Joyes 1970 J. Phys. Chem. Sol. 31 p 447

P. Nozières, C. T. de Dominicis 1969 Phys. Rev. 178 p 1097

D. Pines, D. Bohm 1952 Phys. Rev. 85 p 338

H Raether 1980 Springer Tracts in Modern Physics 88 (Springer Verlag : Berlin, Heidelberg, New York)

R. S. Williams, S.P. Kowalczyk, P.S. Wehner, G. Apai, J. Stohr, D.A. Shirley 1977 J. Elect. Spect. Rel. Phen. 12 p 477.

CHAPITRE I

J.C. Asheley, R.H. Ritchie 1970 Phys. Stat. Sol. 38 p 425

S.M. Bose, D. Chastenet, P. Longe 1980 : International Conference on X ray processes and Inner Shell Ionization, Galsgow

J.B. Bourdin 1979 Thèse de 3ème cycle, Nantes

J. Friedel 1952 Phil Mag. 43 p 153

F. Herman, S. Skillman 1963 : Atomic Structure Calculations (Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J.)

J. Lindhard 1954 Det. Kong. Danske Vid. Sels. Mat. Fys. Medd. 28 p. 1

B.I. Lundqvist 1967 Phys. Stat. Sol. 32 p273.; 1969 Phys. de la matière condensée 6 p207

C. Noguera, D. Spanjaard, J. Friedel 1978 J. of Phys. F9 p 1189

P. Nozières, D. Pines 1958 Nuovo Cimento 9 p 470

D. Pines, D. Bohm 1952 Phys. Rev. 85 p 338

H. Raether 1980 Springer Tracts in Modern Physics 88 (Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York).

CHAPITRE II

M. Abramowicz, I. A. Stegun 1965 Handbook of Mathematical functions (Washington NBS)

F. Brouers 1967 Phys. Stat. Sol. 22 p 213

J.J. Chang, D.C. Langreth 1973 Phys. Rev. B 8 p 4638

J.W. Gadzuk, M. Sunjic 1975 Phys. Rev. B 12 p 529

D.C. Langreth 1970 Phys. Rev. B 1 p 471

1975 Nobel 24 p 210

B.I. Lundqvist 1967 Phys. Stat. Sol. 32 p 273

1969 Phys. Kond. Mat. 6 p 206

D. Pines, D. Bohm 1952 Phys. Rev. 85 p 338

R. S. Williams, S.P. Kowalczyk, P.S. Wehner, G. Apai, J. Stohr, D.A. Shirley

1977 J. Elec. Spect. and Rel. Phen. 12 p 447

CHAPITRE III

T. Åberg 1967 Phys. Rev. 156 p 35

T. A. Carlson, M.O. Krause 1965 Phys. Rev. A140 p 1057

T.A. Carlson, W.E. Moddeman, M.O. Krause 1970 Phys. Rev. A1 p 1406

T.A. Carlson, M.O. Krause, W.E. Moddeman 1971 J. de Physique (Paris) 32 510 P C4

S. Doniach 1971 Computational Methods in band theory (ed. P. M. Marcus, J. F. Janak,

A.R. Williams Plenum Press New York)

D.J. Kennedy, S.T. Manson 1972 Phys. Rev. A5 p 227

M.O. Krause, T.A. Carlson, R.D. Dismukes 1968 Phys. Rev. 170 p 37

P.A. Lee, G. Beni 1977 Phys. Rev. B15 p 2862

B.I. Lundqvist 1969 Phys. Kond. Mat. 9 p 236

S. Lundqvist 1978 Nato Advanced Studies Gent

S.T. Manson 1969 Phys. Rev. 182 p 97

R.L. Martin, D.A. Shirley 1976 Phys. Rev. A13 p 1475

H.W. Meldner, J.D. Perez 1971 Phys. Rev. A 4 p 1388

L.G. Parratt 1936 Phys. Rev. 49 p 132

V. P. Sachenko, E.V. Burstev 1967 Bull Acad. Sci. USSR Phys. Ser 31 p 980

D.A. Shirley 1978 J. de Physique, colloque 39 n° 7 p C4

R.S. Williams, S.P. Kowalczyk, P.S. Wehner, G. Apai, J. Stochr, D.A. Shirley 1977

J. Elec. Spec. Rel. Phen. 12 p 477

G. Wendin 1978 Photoionization of Atoms and Molecules ; Proceedings of the Daresbury

one day meeting (ed. B.D. Buckley)

CHAPITRE IV

C.A. Ashley, S. Doniach 1975 Phys. Rev. B11 p 1279

L.V. Azaroff 1963 Rev. Mod. Phys. 35 p 1012

J.P. Badiali, L. Bosio, R. Cortes, P. Bondot, G. Loupias, J. Petiau 1980 J. de Physique C8 41 p 211

G. Beni, P.A. Lee, P.M. Platzman 1976 Phys. Rev. B13 p 5170

P.H. Citrin, P. Eisenberg, R.C. Hewitt 1978, Phys. Rev. Lett. 41 p 309

P. Eisenberg, G.S. Brown 1979 Sol. St. Comm. 29 p 481

B.W. Holland, J.B. Pendry, R.F. Pettifer, J. Bordas 1978 J. Phys. C 11 p 633

R. de L. Kronig 1931 Z. Phys. 70 p 317

1932 Z. Phys. 75 p 486

P.A. Lee, J.B. Pendry 1975 Phys. Rev. B11 p 2795

P.A. Lee, G. Beni 1977 Phys. Rev. B 15 p 2862

S.T. Manson 1980 Proceedings of the International conference on X ray processes Glasgow (England)

J. B. Pendry 1980 ibid

J.J. Rehr, A.E.A. Stern, R.L. Martin, E.R. Davidson 1978 Phys. Rev. B17 p 560

D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle 1971 Phys. Rev. Lett. 27 p 1204

1975 Phys Rev. B 11 p 4836

E.A. Stern 1974 Phys. Rev. B 10 p 3027

E.A. Stern, B.A. Bunker, S.M. Heald 1980 Phys. Rev. B21p 5521

B.K. Teo, P.A. Lee 1979 J. Am. Chem. Soc. 101 p 2815

CHAPITRE V

P.H. Citrin, P. Eisenberger, B.M. Kincaid 1976 Phys. Rev. Lett. 36 p 1346

A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, J.M. Esteva 1979 J. Phys. F9 p 2143

H. Launois 1978 Communication privée

G. Martens, P. Rabe, N. Schwenter, A. Werner 1978 Phys. Rev. B 17 p 1481

A. Messiah 1962 Mécanique quantique (Dunod, Paris) tome 1 p 42

C. Noguera, D. Spanjaard 1980 J. Phys. F accepté pour publication

J.J. Rehr, E.A. Stern, R.L. Martin, E.R. Davidson 1978 Phys. Rev. B 17 p 560

CHAPITRE VI

S. Abraham I., B. Caroli, C. Caroli, B. Roulet 1978 Phys. Rev. B 18 p 6702

R.B. Barker, H.W. Berry 1966 Phys. Rev. 151 p 14

A. Bianconi, R.Z. Bachrach 1979 Phys. Rev. Lett. 42 p 104

B.K. Teo, P.A. Lee 1979 J. Am. Chem. Soc. 101 p 2815

P.H. Citrin, P. Eisenberger R.C. Hewitt 1978 Phys. Rev. Lett. 41 p 309

W. Gudat, C. Kunz 1972 Phys. Rev. Lett. 29 p 169

J.M. Heald, E.A. Stern 1977 Phys Rev. B16 p 5549

W. Hink, H.P. Schmidt, T. Ebding 1979 J. of Phys. B 12 p L257

B.W. Holland, J.B. Pendry, R.F. Pettifer, J. Bordas 1978 J. of Phys. C11 p 633

D.W. Jepsen, C. Noguera, D. Spanjaard et al. 1978 Sol. St. Comm. 28 p 741

L.I. Johansson, J. Stohr 1979 Phys. Rev. Lett. 43 p 1882

C. Kittel : introduction à la physique des solides (4e edition) p 248
J. Wiley & sons, Inc., New York, Sydney, Toronto)

P.A. Lee 1976 Phys. Rev. B13 p 5261

A.P. Lukirskii, I. A. Brytov 1964 Sov. Phys. Sol. St. 6 p 33

A.P. Lukirskii, O. A. Ershov, T. M. Zimkina, E.P. Saviniv 1966 Sov. Phys. Sol. St. 8 p 1422

S.T. Manson 1980 Proceedings de la conférence internationale sur les rayons X (Glasgow, Ecosse)

J.A.D. Matthews, Y. Kominos 1975 Surf. Sci. 53 p 716

A. Niehaus 1977 J. of Phys. B 10 p 1845

C. Noguera, D. Spanjaard, D.W. Jepsen 1977 Phys. Rev. Lett. 38 p 1171

C. Noguera, D. Spanjaard, D. W. Jepsen 1978 Phys. Rev. B17 p 607

C. Noguera, D. Spanjaard 1980 soumis à Surface Science

M. Ohno, G. Wendin 1979 J. of Phys. B 12 p 1305

S. Ohtani, H. Nishimura, H. Suzuki, K. Wakiya 1976 Phys. Rev. Lett. 36 p 863

M. Rawiso 1979 thèse de 3ème cycle Orsay

V. Schmidt, N. Sandner, W. Mehlhorn, M. Y. Adam, F. Wuilleumier 1977 Phys. Rev. Lett. 38 p 63

E.A. Stern, D.E. Sayers, J.G. Dash, H. Shechter, B. Bunker 1977 Phys. Rev. Lett. 38 p 767

E.A. Stern 1977 J. Vac. Sci Tech. 14 p 461

G. Treglia 1978 Rapport interne de l'ONERA

M. J. Van der Wiel, G.R. Wight, R.R. Tol 1976 J. of Phys. B9 pL5

TABLE DES MATIERES

Introduction

Partie I : Ecrantage d'un trou profond dans un métal

Chapitre I : Modèle d'écrantage extraatomique : les hypothèses ... I.1

hypothèse n°1 : durée du processus d'absorption du photon X I.1

hypothèse n°2 : description du trou sur le couche interne de l'atome I.2

hypothèse n°3 : description du photoélectron I.3

récapitulation n° 1 ..... I.4

hypothèse n°4 : relaxation des électrons de coeur ... I.4

hypothèse n°5 : constante diélectrique de Lindhard .. I.5

hypothèse n°6 : approximation à un pôle I.6

hypothèse n°7 : constante de Thomas Fermi I.7

récapitulation n° 2 ..... I.7

Chapitre II = Modèle d'écrantage extraatomique : résultats II.1

A/ Potentiel permanent ; potentiel transitoire II.1

B/ Potentiel permanent II.2

C/ Partie réelle du potentiel transitoire II.5

D/ Partie imaginaire du potentiel..... II.8

E/ Temps effectif de la transition II.9

F/ Conclusion II.10

Chapitre III : Discussion qualitative de l'écrantage atomique III.1

A/ Ecrantage statique du trou III.1

B/ Excitations élémentaires III.2

C/ Etude des satellites en fonction de l'énergie excitatrice III.3

D/ Prédiction sur le comportement des électrons élastiques et conclusion III.6

Partie II : Quelques problèmes liés à l'E.X.A.F.S.

Chapitre IV : Introduction à l'E.X.A.F.S. IV.1

A/ Introduction IV.1

B/ Formulation simplifiée de l'E.X.A.F.S. IV.1

C/ Méthode expérimentale de détermination des distances et des nombres de coordinance IV.4

D/Connaissance théorique des déphasages et des amplitudes d'E.X.A.F.S..... IV.6

Chapitre V : Ecrantage extraatomique en E.X.A.F.S. V.1

A/ Application du modèle d'écrantage dynamique à l'E.X.A.F.S..... V.1

B/ Calcul des déphasages d'E.X.A.F.S. V.4

C/ Transferabilité des déphasages..... V.5

D/ Etude de l'amplitude des oscillations d'E.X.A.F.S.. V.10

E/ Conclusion V.12

Chapitre VI : E.X.A.F.S. de surface VI.1

A/ Introduction ..... VI.I

B/ S.E.X.A.F.S. par effet Auger ou rendement quantique VI.2

C/ Considérations théoriques..... VI.8

D/ Considérations expérimentales..... VI.13

E/ Conclusion..... VI.16

Conclusion

Appendices

Appendice n° 1 : Calcul du potentiel V(r,t) subi par le photo-électron A.1

Appendice n° 2 : Limite adiabatique de l'écrantage A.5

Appendice n° 3 : Formulation simplifiée de l'E.X.A.F.S..... A.7

Appendice n° 4 : Largeur du niveau profond en E.X.A.F.S..... A.10

Appendice n° 5 : Probabilité de transition optique lorsque l'état final n'est pas stationnaire A.12

Appendice n° 6 : Calcul de la fonction de Green $G(\vec{r}, \vec{r}' + \vec{R})$ A.14

Appendice n° 7 : Calcul de l'intégrale de $A_v(\omega, R)$ sur une bande pleine..... A.15

Références

Table des matières